Band 150 Januar 1957 Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 6 '57

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

From the University of Southern California School of Medicine, Los Angeles, Calif. (USA)

Jameson, Eloise and Harry N. Barnet, Protein-Protein interaction in Blood Serum (with 4 figures) 1

Aus dem Institut für Zellulosechemie mit Holzforschungsstelle der Technischen Hochschule Darmstadt

Jayme, Georg und Friedrich Lang, Über zelluloselösende $Cu(OH)_2$-Alkali-Biuret-Komplexlösungen (mit 3 Abbildungen und 5 Tabellen) 5

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG München

Veith, H., Zur thermischen Stabilität von Papier im Vakuum (mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen) 14

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Orthmann, H. J. und K. Ueberreiter, Die Viskosität von Kolophonium und Novolak von 0—160° C (mit 2 Abbildungen und 3 Tabellen) 19

From the Physical Chemistry Laboratory, Department of Fisheries, University of Kyoto, Maizuru (Japan)

Kishimoto, Akira and Hiroshi Fujita, Diffusion-Controlled Stress-Relaxation in Polymers, I (with 11 figures) 24

Aus dem Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München

Schrüfer, W., Zur Molekulartheorie des Vorganges der Diffusion. 34

Aus den Laboratorien der Firma Kalle & Co. A.-G. Wiesbaden-Biebrich

Stawitz, J., W. Klaus und H. Krämer, Das Grenzflächenverhalten von Carboxymethylcellulose an Textilfasern (mit 1 Abbildung und 3 Tabellen) 39

From the Institute of Science and Technology, University of Tokyo (Japan)

Tamamushi, B. The Action of Surface Active Large Ions on the Stability of Hydrophobic Colloids (with 1 figure and 13 tables 44

From the Chemistry Department, K. College, Berchampur, Ganjam Dt., Utkal University, Orissa (India)

Roy, R. S., The Change of Surface Tension of Aerosol O.T. Cent % Solution (with 5 figures) 49

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 56 Abbildungen in 71 Einzeldarstellungen und 34 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Sippel, A., Ein Versuch, aus Präzisionsdichtemessungen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen gelöster Stoffe und des Lösungsmittels zu berechnen 52

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Skulikidis, Th., Ch. Papathanasiu und J. Marangosis, Untersuchung der Sekundärstruktur von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahmen. II. Kinetik der Färbung (mit 16 Abbildungen und 9 Tabellen) . . 54

Packter, A., Studies in the Rheology of Clay-Water Systems. Part 2: The Swelling, Thixotrophy and Mechanical Properties of Sodium Montmorillonite Gels (with 4 figures in 8 details and 1 table) 60

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Yamaguchi, S. und T. Takeuchi, Über die Oberflächenzustände von Katalysatorteilchen (mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen) 69

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen in Kirchheimbolanden/Pfalz

Wolff, Robert, Über die Geschwindigkeit der Sedimentation von Pulvern in Flüssigkeiten (mit 12 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen und 4 Tabellen) 71

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Koch, Carlo, Periodische Erscheinungen an trocknenden Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten (mit 4 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen) 80

Buchbesprechungen 84

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . . 86

Referate 86

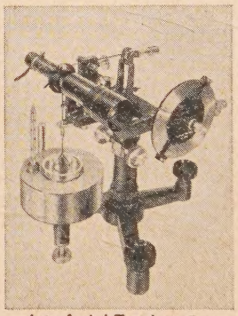
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 148 und 149 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

HELLMA Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 150 Januar 1957 Heft 1

From the University of Southern California School of Medicine, Los Angeles, Calif. (USA)

Protein-Protein Interaction in Blood Serum*)

By Eloise Jameson and Harry N. Barnet

With 4 figures in 14 details (Received June 16, 1956)

Introduction

The electrophoretic studies of undiluted serum or plasma and solutions of proteins at high protein concentrations are very limited (1, 2). Tiselius (1) using undiluted blood serum which was overlaid with a slightly diluted sample of the same serum obtained a pattern showing an unexplainably higher content of gamma globulin (as an immobile fraction) when compared with a pattern obtained from the diluted serum. He suggested that this difference was due to a neutralization of charge on the globulins in the undiluted state, these neutralized globulins being freed with increasing dilution.

In 1947 one of the authors (2) reported a similar but more extensive study of the effect of protein concentration. Patterns were obtained from the upper and lower solutions of a two cell system in which the more dilute solution was superimposed as an overlying solution upon the lower cell containing the more concentrated solution.

It was found that the undiluted (or slightly diluted) human or rat serum contained a large immobile fraction in addition to the globulin and albumin. Further it was discovered that the upper diluted solution patterns contained much more albumin but that the immobile fraction had disappeared. Similarly, but to a lesser degree, the globulin fractions were found to increase in the dilute serum pattern at the expense of the immobile fraction when compared to the undiluted or more concentrated patterns. The increases were found to be absolute as measured by the total area under the peaks of the respective fractions.

The purpose of this investigation is twofold. It is to show first that the immobile fractions obtained in these experiments are far larger than the delta and epsilon boundaries found in moving boundary electrophoresis generally, ascribable to the charge on the colloid; and second, that the immobile fraction must be caused by the formation of a complex which dissociates into its constituent parts of albumin and globulin on dilution.

The conditions of our experiments have been chosen such that the anomalous epsilon boundary is at a minimum. Then it is possible to distinguish what components are necessary for the building of the immobile complex found in our experiments as well as those occurring naturally in human and rat serum.

Recent theoretical treatises, as well as empirical evidence concerning anomalous boundaries in moving boundary electrophoretic systems have been presented by Svensson (3), Dole (4), Alberty (5), Armstrong et al. (6) but have dealt essentially with dilute systems. At higher concentrations of proteins and in systems such as serum, where the mixture of ions is very complex, no suitable theory has been developed adequately to explain the anomalous boundaries which may or may not be present.

The suggestion of a protein-protein interaction is not new in the field of protein chemistry and was recognized by some of the earliest investigators in the field. Likewise the more recent work of Goldwasser and Putnam (7) deals with the interaction of albumin with nucleic acid. These authors found in their electrophoretic studies a fraction which could only be accounted for as a complex resulting from the interaction of the protein with the nucleic acid. It should be noted that these authors cite the particularly interesting fact that interaction of these substances has taken place even though similarly charged.

*) This paper represents a part of the dissertation submitted by Harry N. Barnet to the Faculty of the Graduate School of the University of Southern California in partial fulfillment for the degree of Doctor of Philosophy.

Experimental Method

The electrophoretic apparatus employed in our investigations consisted of a modified holding frame adapted to use a tier of two or three micro cells each holding 1.5 cc.

Fig. 1a is a diagram of the initial boundaries formed between two protein solutions, the more dilute upon the more concentrated as a descending system.

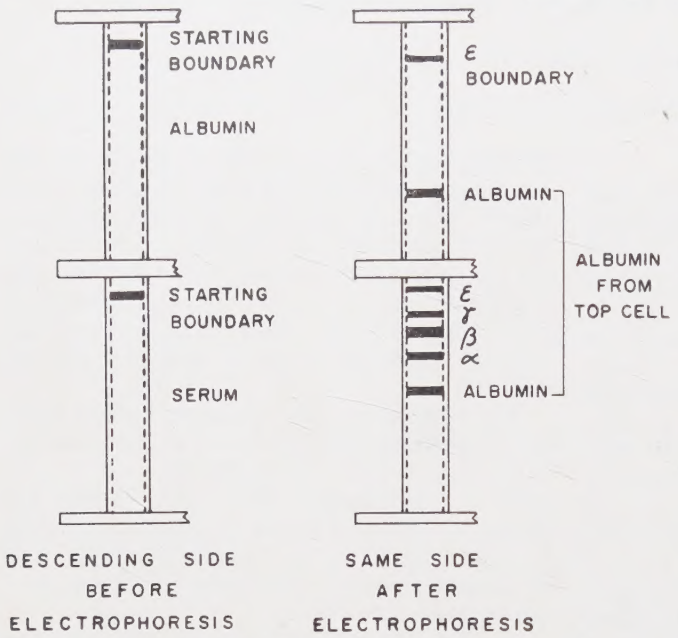


Fig. 1. Diagrammatic sketch of cells before and after electrophoresis of one protein solution superimposed upon another

Fig. 1b shows the cell after electrophoresis of an albumin solution superimposed on serum. It is assumed that the albumin boundary in the lower cell would be missing or insignificant if the concentration of the albumin solution in the upper cell is equal to that of the serum in the lower cell.

Pure protein fractions were generously furnished by the Chemical Research Division of the Cutter Laboratories of Berkeley, California, and Dr. W. B. Wallace of Los Angeles County Hospital, and represent the various Cohn fractions of human blood.

Solutions of serum proteins or mixtures thereof were obtained by electrophoretic separation of the serum with the desired buffer or Ringer's solution; using the multi-tiered cell, ease of separation was effected through dis-alignment of the section or sections containing the separated protein fraction from either ascending or descending limbs. When single pure fractionated proteins were needed, they were migrated into Ringer's solution. These are called electrophoretically equilibrated solutions because at the end of the separation after the current is cut off, the proteins are in equilibrium with the Ringer's salts in a way that is not achieved by dialysis against either a buffer or Ringer's solution.

When dialysis was used as indicated in some experiments, the general procedure was to dialyze for twelve to fourteen hours against Ringer's solution (p_H 7.4) with continuous stirring.

The use of Ringer's solution was preferred over various buffer solutions because it varied less from normal environment of blood proteins. It also avoids the use of membranes. It was predicted that Ringer's solution would be productive of less boundary anomalies, as indeed it proved to be. Dr. George Scatchard also expressed a dislike for the use of buffers in osmotic studies of protein solutions, and we may apply his statement that, (8) "Buffers should not be used in the quantitative study of equilibria in protein solutions", to our experiments involving dialysis.

Protein determinations were made by a modified Kingsley biuret method (9). The p_H of the upper and lower solutions were determined by a glass electrode after the electrophoretic run. The final p_H's on the descending side varied from 7.6 to 8.0.

Experimental Results

The results of the experiments are shown in the following reproductions of the electrophoretic patterns obtained with different systems.

Fig. 2a shows the pattern resulting when approximately 6% electrophoretically equilibrated Cohn fraction V, which is primarily albumin, is used in the bottom cell on the descending side and is overlaid with a diluted portion of the same solution (concentration 4%). Fig. 2b is the pattern obtained with the same solutions as in Fig. 2a except that they had been previously dialyzed against Ringer's solution. It will be noticed that there are epsilon boundaries, resulting from the establishment of equilibrium across the dialyzing membrane, showing in Fig. 2b but scarcely any visible or, as in this case entirely missing as in

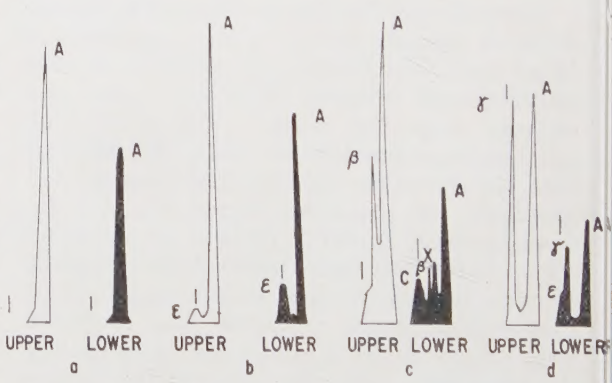


Fig. 2. Electrophoretic patterns of samples of pure proteins and mixtures superimposed upon more concentrated solution of the same; a) albumin which had been previously electrophoretically migrated into Ringer's solution, p_H 8.0; b) albumin previously dialyzed against Ringer's solution, p_H 8.0; c) albumin plus beta globulin after electrophoretic migration into Ringer's solution, p_H 8.0; d) albumin plus gamma globulin after electrophoretic migration into Ringer's solution, p_H 8.0

Fig. 2a. (The same pattern as Fig. 2b was observed also when veronal buffer, p_H 8.0 was used under identical conditions.) There is no indication of the formation of any immobile albumin-albumin complex here. Each experiment was performed three or four times with reproducible results as were all subsequent experiments to be reported.

Since minimal epsilon boundaries have been found to exist under the conditions of the experiment shown in fig. 2a, it follows that the equilibrium of the protein with the medium in which it is dissolved is most complete when the protein has been electrophoretically migrated into Ringer's solution (ionic strength 0.15) and not subsequently dialyzed.

After measuring a number of epsilon boundaries of protein solutions after dialysis (where no complex was expected), no epsilon boundary was found which measured more than 200 arbitrary units[1]). Therefore, any boundary less than 200 units under these conditions has been considered simply to be an epsilon boundary. In protein solutions electrophoretically separated without dialyzing, the epsilon boundary never measured over 100 units at any time, consequently any boundary of 100 area units or less was considered to be an epsilon boundary only. Thus, areas over 100 units in undialyzed and over 200 in dialyzed systems are considered due to a "complex".

In our second series of experiments we have added other constituents of serum to the albumin.

When a 5% mixture (equal parts) of Cohn fraction V and Cohn fraction IV–7–2d (beta metal combining globulin) was overlaid by a diluted sample (3½%) of the same mixture, the pattern 2c results. It will be noticed that this pattern shows an area of 230 units of immobile "complex" plus epsilon boundary.

A 7% mixture (equal parts) of Cohn fraction V and Cohn fraction II (primarily gamma globulin) overlaid by a 4% aliquot of the same solution yielded the pattern 2d which shows little evidence of interaction as represented by the size of the immobile "complex" plus epsilon boundary.

For our third series we have used electrophoretically separated albumin or globulins with normal undiluted human blood serum. Fig. 3a for albumin alone shows a definite though small complex (C plus ε) of area 180 units. Fig. 3b shows a control with Ringer's solution above and undiluted serum underneath. As expected, there is no indication of an anomalous boundary here.

When globulins were used in place of the albumin, there is no "complex" visible as seen in Fig. 3c. However, when albumin is

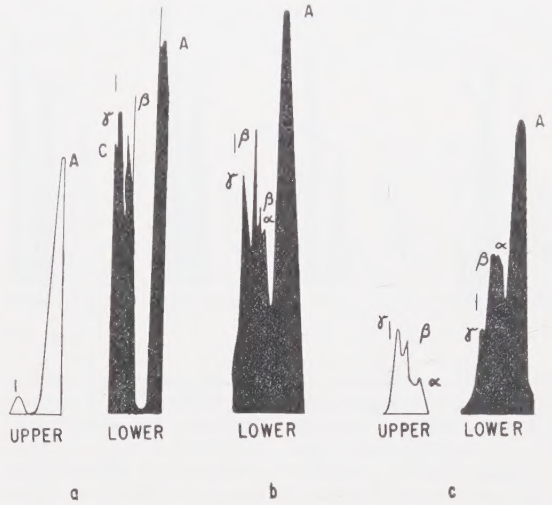


Fig. 3. Electrophoretic patterns of samples of electrophoretically isolated serum proteins in Ringer's solution superimposed upon undiluted serum, p_H 8.0; a) upper cell contains albumin; b) upper cell (not shown) contained Ringer's solution, control; c) upper cell contains a mixture of the serum globulins

added to this ineffective combination of globulins from serum, the greatest observed area of complex is produced as shown in Fig. 4a. Thus it is apparent that albumin is one of the necessary constituents of the upper solution required for the maintenance of the "complex" in serum.

In this experiment, the proteins, albumin plus beta and gamma globulins were electrophoretically separated as usual and overlaid on another sample of the same serum. The resulting pattern (Fig. 4a) shows in addition to the huge complex of 790 units, a very tiny band of a substance with albumin mobility which represents the small concentration difference in albumin between the two cells. When however, the upper and lower solutions were the same, except that both the serum and the upper solution of proteins (albumin plus beta and gamma globulins) had been previously dialyzed against Ringer's solution, the complex was greatly reduced (area 220 units) while the band denoting the difference in albumin between the upper and lower cells was now very large.

[1]) Each unit is approximately equivalent to 1 mg. protein per 100 ml.

This is shown in Fig. 4b. It was concluded that the "complex" had partially dissociated upon dialysis, releasing albumin.

The above results suggested that there might be a dialyzable component present in the serum which contributed to binding the complex together.

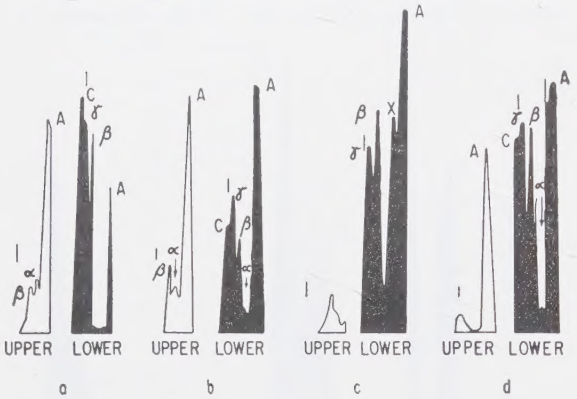


Fig. 4. Electrophoretic patterns of samples of electrophoretically isolated serum proteins, in Ringer's solution and in a solution containing the complexing agent, superimposed upon undiluted serum, p_H 8.0; a) upper solution consists of a mixture of albumin plus alpha and beta globulins in Ringer's solution; b) upper solution consists of same mixture as a) but both upper and lower solutions have been dialyzed; c) upper solution consists of the supernatant from heat coagulated serum; d) upper solution consists of albumin added to the supernatant from heat coagulated serum

When the supernatant fluid from heat coagulated serum was superimposed upon undiluted serum, a pattern as illustrated in Fig. 4c was obtained. No "complex" boundary was found in the usual immobile position, but a large fraction (labelled X) was observed next to the albumin peak. If now albumin is added to the supernatant fluid and this mixture superimposed upon undiluted serum, the pattern 4d is obtained. A large "complex" is observed in the usual position. When the upper solution used to obtain the pattern in fig. 4d was dialyzed against Ringer's solution prior to overlaying upon undiluted serum, the resulting pattern revealed only a very small complex as in Fig. 3a due to albumin alone. Similarly no "X" peak was observed when dialyzed supernatant solution alone was overlaid on undiluted serum.

Discussion

What should be noted about these 100 or more experiments is that they have been carried out under similar conditions, so that any changes observed are significant for the particular system under investigation.

We have therefore found that immobile fractions are present whenever albumin is present. If it is alone, the complex area is small, but if beta globulin is added, it then becomes much enlarged. Conversely globulins alone show no complex, but if albumin is added, the area is appreciable. Gamma globulin on the other hand is only slightly effective.

We have found that dialysis appears to dissociate the complex. Therefore, we have postulated that there is a complex present in undiluted serum which is composed of albumin and one or more globulins plus a heat stable dialyzable substance. This complex is immobile at p_H 8.0. Dilution and dialysis dissociate the complex.

Experiments are reported in this journal that show that a similar protein complex with beta globulin may be separated by ultracentrifugation and is also dissociated by dialysis.

It is also interesting to note that in investigations of the blood sera of hospital patients carried out subsequently by this same method, changes on dilution varied in different diseases. For example in nephrosis there is no increase in albumin on dilution when an average of values of ascending and descending sides are used, although there is a big increase in beta globulin. If the immobile boundary in the patterns with undiluted serum had been merely or chiefly an anomaly, the changes on dilution in different patients would have been comparable.

Summary

Summarizing these results we have found that when albumin or globulin is used alone at two concentrations in two cells as a descending electrophoretic system there are no complex boundaries observed. However, when both are used in conjunction with serum there is a very definite reproducible evidence that an immobile "complex" is observed in the more concentrated solution. We can therefore postulate that there is a complex present in undiluted serum which is composed of albumin and one or more of the globulins cemented together by a heat stable dialyzable substance. This complex is immobile at p_H 8.0. It has also been demonstrated that dilution and dialysis dissociate the complex.

Acknowledgements

1. We wish to thank the Allan Hancock Foundation sincerely for the use of their generous facilities.

2. We would like to also acknowledge the able assistance of Dr. Evelyn Laing McBain.

Abstract

Electrophoretic studies of pure proteins and mixtures of proteins have been made in an electrophoretic cell modified so that dilute samples are superimposed on more concentrated (or undiluted) samples of the same solution.

We have found that when albumin or globulin is used alone at two concentrations in two cells as a descending electrophoretic system there are no complex boundaries observed. However, when both are used in conjunction with serum there is very definite reproducible evidence than an immobile "complex" is observed in the more concentrated solution. We can therefore postulate that there is a complex present in undiluted serum which is composed of albumin and one or more of the globulins cemented together by a heat stable dialyzable substance. This complex is immobile at p_H 8.0. It has also been demonstrated that dilution and dialysis dissociate the complex.

Zusammenfassung

Es wurden elektrophoretische Studien reiner Proteine und Proteinmischungen in einer elektrophoretischen Zelle durchgeführt derart, daß verdünnte Proben mit konzentrierteren oder unverdünnten Proben derselben Lösung überlagert wurden.

Wir fanden, daß keine Komplexbindungen beobachtet werden, wenn Albumin oder Globulin allein bei zwei Konzentrationen in zwei Zellen als absteigendes elektrophoretisches System gebraucht werden. Wenn jedoch beide in Verbindung mit dem Serum angewendet werden, so besteht ein sehr definierter und reproduzierter Effekt, daß ein unbeweglicher Komplex in der konzentrierteren Lösung beobachtet wird. Wir können deshalb behaupten, daß im unverdünnten Serum ein Komplex anwesend ist, der aus Albumin und einem oder mehreren Globulinen besteht, miteinander zu einer hitzebeständigen dialysierbaren Substanz verbunden. Dieser Komplex ist bei p_H 8 unbeweglich. Es wird auch gezeigt, daß Verdünnung und Dialyse diesen Komplex dissoziieren.

References

1) Tiselius, A., Biochem. J. **31**, 1464 (1937).
2) Jameson, E., Arch. Biochem. **15**, 389 (1947).
3) Svensson, H., Arkiv. Kemi. Mineral. Geol. **22** A, No. 10 (1946).
4) Dole, V. P., J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1119 (1945).
5) Alberty, R. A., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2297 (1948).
6) Armstrong, S. H., Jr., Budka, M. J. E. and Morrison, K. C., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 416 (1947).
7) Goldwasser, E. and Putnam, F. W., J. Phys. & Coll. Chem. **54**, 79 (1950).
8) Scatchard, G. I., Amer. Scientist **40**, 61 (1952).
9) Kingsley, G. R., J. Lab. Clin. Med. **27**, 840 (1942).

Aus dem Institut für Zellulosechemie mit Holzforschungsstelle der Technischen Hochschule Darmstadt

Über zelluloselösende $Cu(OH)_2$-Alkali-Biuret-Komplexlösungen

Von Georg Jayme und Friedrich Lang

Mit 3 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 24. Januar 1956)

Einleitung

W. H. Kahler, L. L. Balassa und H. F. Ross (1) gaben vor kurzem ein Verfahren zur Behandlung von Zellulosefasern mit alkalischen Biuretlösungen, die ein Kupfer- oder Nickelsalz enthalten, bekannt. Bei den näheren Angaben zu diesem Verfahren findet sich auch die kurze Bemerkung, daß derartige Lösungen unter Umständen in der Lage seien, Zellulose zu lösen. Der durch Patent geschützte technische Sinn der durchgeführten Behandlung liegt darin, daß die Faserigkeit von Geweben aus Zellulosefasern herabgesetzt und ihr Glanz sowie ihre Steifigkeit erhöht werden soll. Nach Angaben der Verfasser haben Kupferverbindungen und Biuret bei Anwesenheit von Alkalihydroxydlösungen einen quellenden und aufteilenden Einfluß auf Zellulosefasern, der je nach dem Ausmaß der Behandlung bis zur Gelatinierung oder gar bis zur Auflösung der Fasern führen kann. Alles was hier im folgenden für Cu-Verbindungen angegeben wird, gilt nach der Patentschrift sinngemäß für Ni-Verbindungen mit der Einschränkung, daß bei Ni-Alkali-Biuret-Komplexen geringere Effekte als bei den analogen Cu-Komplexen auftreten.

Kahler und Mitarb. (1) verfuhren so, daß sie irgendein Kupfersalz (auch wasserunlösliche) und Biuret in Alkalihydroxydlösungen eintrugen und mit den dann sich bildenden Komplexlösungen die Gewebe behandelten. Die angewandten Chemikalienmengen betrugen: 1—6 molares Alkalihydroxyd (NaOH und KOH, auch Gemische beider wurden verwendet, am günstigsten ist 2—3 molares Alkalihydroxyd); Biuret 0,5—80 g/l (am günstigsten 10—20 g/l, d. i. ungefähr 0,1—0,2 mol/l); Kupfer 0,025—0,25 mol/l (vorzugsweise 0,03—0,1 mol/l); bei den meisten Versuchen wurde Kupfersulfat verwendet. Die Behandlungsdauer schwankte je nach der Chemikalienkonzentration zwischen 1—2 sec und einigen Stunden, die Versuchstemperaturen lagen zwischen 0° C und 50° C.

Bei Durchsicht des Schrifttums ließ sich nur eine Literaturstelle finden, die offenbar praktisch unbekannt geblieben und in keinem der größeren Sammelwerke über Zellulosechemie angeführt ist.

Es war Schiff (2), der schon im Jahre 1898

feststellte, daß „die wässerige Lösung von Cu-K-Biuret stark alkalisch ist und die konzentrierte das Filtrierpapier wie Cuprammoniumlösungen zerstört". Ferner teilt er mit, daß „die gelbe Lösung des Ni-K-Biuret stark alkalisch und nicht durch Papier filtrierbar ist. Papier quillt zu gallertigen Massen auf, ohne sich zu lösen". Seltsamerweise sind über dieses von Schiff beobachtete eigenartige Verhalten der Metall-Biuret-Komplexlösungen gegenüber Zellulose keine weiteren Veröffentlichungen erfolgt.

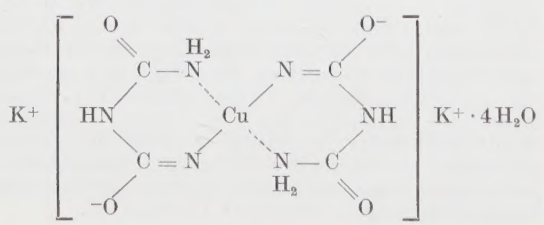
Eigene Untersuchungen

1. Allgemeine Bemerkungen

Wir gingen von den Angaben von Kahler und Mitarb. (1) aus und prüften die zelluloselösende Kraft der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der einzelnen Komponenten.

Da bekanntlich viele Salze die quellende Wirkung alkalischer Lösungen auf Zellulose herabsetzen, sollte die Verwendung von Komplexlösungen, die keine oder nur sehr wenig Fremdionen enthielten, zu einer stärkeren Lösekraft für Zellulose führen, als sie die vorstehend beschriebenen von Kahler aus einem Cu- bzw. Ni-Salz hergestellten Lösungen besitzen können. Von uns wurde deshalb nach einem besonderen Verfahren hergestelltes $Cu(OH)_2$ verwendet (3), das keine Fremdionen mehr enthielt. Kahler und Mitarb. verwendeten das bei der Pyrolyse von Harnstoff entstehende Biuret ohne weitere Reinigung, während von uns reines Biuret der Fa. Fluka A.G. u. Schuchardt (Smp. 188—190° C) angewandt wurde, das nur noch wenig Fremdstoffe enthielt.

Die Herstellung von krist. Cu-K-Biuret und Ni-K-Biuret wurde bereits von Schiff (2) beschrieben. Diesen Komplexen kommt nach späteren Untersuchungen (4) folgende Struktur zu:



Demnach werden bei der Bildung des Komplexes 2 Moleküle Biuret und ebensoviel Alkalihydroxyd von 1 Molekül $Cu(OH)_2$ bzw. $Ni(OH)_2$ gebunden.

Nach den Angaben von Schiff (2) war zu erwarten, daß der Zusatz von Cu-K-Biuret bzw. Ni-K-Biuret einen die Quellwirkung von Alkalien bis zur Lösung steigernden Effekt bewirkt, wie er in ähnlicher Weise von Jayme und Mitarb. (5), (6), (7) bei dem System $Fe(OH)_3$-Weinsäure-Alkali gefunden wurde und angenommen wird.

2. Das System $Cu(OH)_2$-KOH-Biuret

Schon bei orientierenden Reagenzglasversuchen ließ sich feststellen, daß sich der Cu-Alkali-Biuret-Komplex sehr leicht bildet. Weil von allen vorerst hergestellten Komplexen der K-Komplex anscheinend am leichtesten entstand, wurden die ersten Versuchslösungen wie folgt hergestellt:

$Cu(OH)_2$ und Biuret wurden im Verhältnis Cu: Biuret = 1:2 trocken vermischt, dann KOH-Lösungen verschiedener Konzentrationen derart zugegeben, daß in den auf ein definiertes Volumen gebrachten Endlösungen Konzentrationen an Cu von 0,025—0,5 mol/l und an KOH von 1—6 mol/l vorlagen. Die für die Herstellung von je 25 ml Lösung erforderlichen errechneten Mengen $Cu(OH)_2$ und Biuret wurden in ein 150 ml Becherglas eingewogen und mit der errechneten Menge ziemlich konzentrierter KOH-Lösung (112 g KOH + 100 ml H_2O; 1 ml Lösung = 0,684 g KOH) versetzt. Nun wurde noch etwas weniger Wasser, als zur Erreichung des Endzustandes erforderlich ist, zugesetzt und durch Rühren der Komplex hergestellt. Nach etwa 10 min entstand eine klare tiefviolette Lösung, die im Meßkolben genau auf 25 ml aufgefüllt wurde und sofort gebrauchsfertig war. Ein Teil der so hergestellten Lösungen ist in Tab. 1 aufgeführt (es sind nur die zelluloselösenden Komplexlösungen angegeben).

Um nun einen besseren Überblick über den Lösebereich der Cu-K-Biuret-Lösungen für Zellulose (gebl. und sort. Linters DP etwa 800) zu erhalten, wurden für alle hergestellten Lösungen nach der Berechnungsmethode von Jayme und Verburg (5) ihre Zusammensetzung in Mol.% errechnet, bezogen auf die insgesamt vorhandene Feststoffmenge als 100 Mol % (Tab. 1, 6.—8. Spalte), und diese Werte in ein Dreiecksdiagramm eingetragen (Abb. 1). Ferner wurde noch für jede Lösung die Komplexkonzentration errechnet (9. Spalte), ebenso die Gesamtfeststoffkonzentration (10. Spalte), während in der 11. Spalte die Normalität der nicht gebundenen KOH, bezogen auf das Gesamtvolumen unter der Annahme, daß der Cu-K-Biuretkomplex kein Wasser bindet, angegeben ist (Differenz 10. Spalte — 9. Spalte). Alle in den Tab. 1—4 aufgeführten Komplexlösungen lösen sortierte Linters (ohne Knoten) zu klaren Lösungen.

Bei diesen Versuchen mit Cu-K-Biuret-Lösungen gelangte man zu folgenden Schlüssen: Die Lösungen, die 1—6 n KOH und 0,125—0,5 mol/l Cu sowie der vorstehenden Strukturformel des Cu-K-Biuret-Komplexes zu entnehmende stöchiometrische Mengen an Biuret enthalten, lösen Zellulose sehr schnell (in etwa 5 min) zu tiefviolettgefärbten, klaren Lösungen. In diesen Cu-K-Biuret-Lösungen lassen sich durch einfaches Schütteln 5% Zellulose leicht auflösen. Selbst 7—8% Zellulose lösen sich nach längerem

Tabelle 1.

Zelluloselösende Cu-K-Biuret-Lösungen

Lfd. Nr.	Cu-Konz. (mol/l)	Gewichtsmengen (g) $Cu(OH)_2$	Biuret	KOH	Mol.-% $Cu(OH)_2$	Biuret	KOH	Kompl. Konz. (g/l)	Gesamt-Feststoff-Konz. (g/l)	„freie KOH" (n)
1	0,25	0,61	1,29	1,40	14,3	28,6	57,2	104,0	132,1	0,50
2	„	„	„	2,80	9,1	18,2	72,7	„	188,2	1,50
3	„	„	„	4,20	6,7	13,3	80,0	„	244,1	2,50
4	„	„	„	5,60	5,3	10,5	84,2	„	300,0	3,50
5	„	„	„	7,01	4,5	8,7	87,2	„	356,3	4,50
6	„	„	„	8,41	3,7	7,4	88,9	„	413,0	5,50
7	0,125	0,31	0,66	1,40	9,1	18,6	72,3	52,8	94,9	0,75
8	„	„	„	2,80	5,3	10,8	83,9	„	151,1	1,75
9	„	„	„	4,20	3,7	7,6	88,7	„	207,6	2,75
10	„	„	„	5,60	2,9	5,9	91,2	„	263,1	3,75
11	„	„	„	7,01	2,3	4,8	92,9	„	318,8	4,75
12	0,30	0,73	1,55	1,40	15,8	31,6	52,6	126,4	147,4	0,37
13	„	„	„	2,80	10,4	20,7	68,9	„	203,6	1,37
14	„	„	„	4,20	7,7	15,4	76,9	„	262,7	2,37
15	„	„	„	5,60	6,1	12,3	81,6	„	315,4	3,37
16	„	„	„	7,01	5,1	10,2	84,7	„	371,7	4,37
17	0,35	0,86	1,81	2,80	11,8	23,0	65,2	146,1	219,2	1,30
18	„	„	„	4,20	8,6	17,2	74,2	„	275,0	2,30
19	„	„	„	5,60	6,9	13,9	79,2	„	330,7	3,30
20	0,40	0,98	2,06	2,80	12,5	25,0	62,5	166,6	233,8	1,20
21	„	„	„	4,20	9,5	19,0	71,5	„	290,0	2,20
22	„	„	„	5,60	6,9	13,9	79,2	„	345,9	3,20
23	0,45	1,10	2,32	2,80	13,4	26,9	59,7	187,1	249,1	1,10
24	„	„	„	4,20	10,4	20,7	68,9	„	305,0	2,10
25	„	„	„	5,60	8,4	16,8	74,8	„	361,5	3,10
26	0,50	1,22	2,58	2,80	14,3	28,6	57,2	208,1	264,1	1,00
27	„	„	„	4,20	11,1	22,2	66,7	„	320,0	2,00
28	„	„	„	5,60	9,1	18,2	72,7	„	376,1	3,00

guten Durchkneten zu klaren, hochviskosen Lösungen. Die Farbe dieser Lösungen wird mit steigendem Cu-Gehalt immer tiefer violett und in dickerer Schicht fast undurchsichtig; ein Einfluß des KOH-Gehaltes auf die Farbe der Lösungen ist mit bloßem Auge nicht feststellbar. Die Zellulose kann aus diesen zellulosehaltigen Komplexlösungen z. B. durch einfaches Eingießen in verdünnte Schwefelsäure in Fadenform oder als klarer Film wieder ausgefällt werden. Eine Reihe von 12 gebleichten Zellstoffen (Kunstseiden- und Papierzellstoffe), die rein qualitativ auf ihre Lösbarkeit in den Cu-K-Biuret-Lösungen untersucht wurden, zeigten ein vollkommen gleichartiges Verhalten und gingen in ähnlich kurzen Zeiten wie Linters in Lösung. Die so erhaltenen zellulosehaltigen Lösungen sind gegen Verdünnen mit Wasser sehr beständig. Bei vorsichtiger Zugabe des Verdünnungswassers unter Rühren fällt selbst bei Verdünnung auf das Zehnfache des Anfangsvolumens nach tagelangem Stehen keine Zellulose aus. Die Lösungen werden beim Verdünnen wesentlich heller und behalten ihr klares, durchsichtiges Aussehen.

Da bei den Untersuchungen des Systems $Fe(OH)_3$-Weinsäure-Alkalihydroxyd durch Jayme und Mitarb. (6), (7) festgestellt worden war, daß ein geringer Überschuß an Weinsäure über die stöchiometrische Menge hinaus für die Beständigkeit und Lösekraft dieses Komplexes günstig ist, wurden analog Cu-K-Biuret-Lösungen mit steigendem Verhältnis Cu : Biuret (1 : 2,5; 1 : 3; 1 : 3,5; 1 : 4) hergestellt (Tab. 2). Während bei den drei ersten Verhältnissen hinsichtlich ihres Löseverhaltens keine größeren Unterschiede festgestellt werden konnten, bewirkt eine Steigerung des Verhältnisses Cu : Biuret auf 1 : 4 eine sehr verlangsamte Auflösung der Linters, die sich bei den höheren KOH-Konzentrationen bis auf mehrere Tage erstrecken kann. Ein größerer Überschuß an Biuret ist mithin für die Lösekraft der Cu-K-Biuret-Lösungen ungünstig. Die bei diesen Versuchen erhaltenen zelluloselösenden Komplexlösungen sind zur Abgrenzung des Lösegebietes mit in Abb. 1 eingezeichnet worden.

Bei der Anwendung eines Verhältnisses Cu : Biuret = 1 : 1,5 zeigt sich ganz deutlich, daß bei der Bildung des Komplexes auf 1 Cu-Atom 2 Biuretmoleküle benötigt wer-

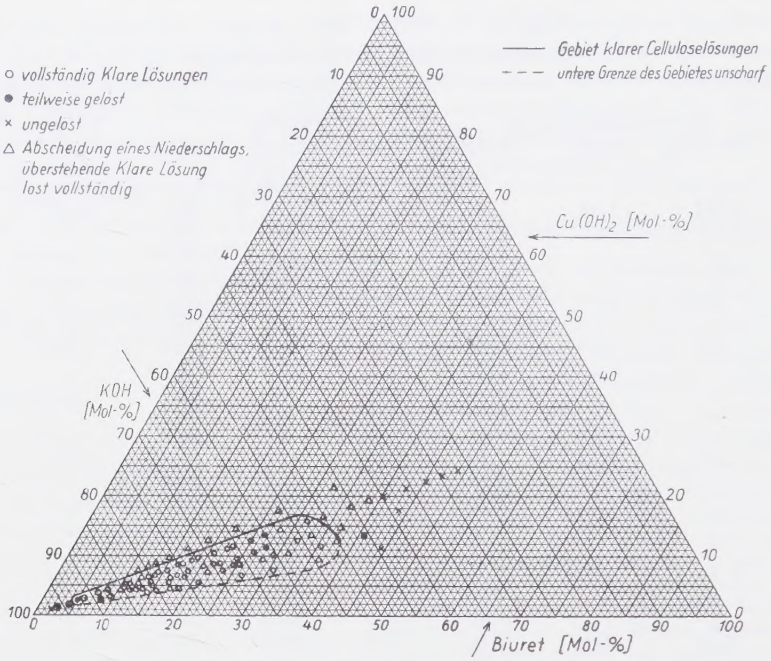


Abb. 1. Zusammensetzung der Cu-K-Biuret-Lösungen

Tabelle 2.

Einfluß des Verhältnisses Cu : Biuret auf die zelluloselösende Kraft von Cu-K-Biuret-Lösungen

Lfd. Nr.	Verhältnis Cu : Biuret	Gewichtsmengen (g) $Cu(OH)_2$	Biuret	KOH	Mol.-% $Cu(OH)_2$	Biuret	KOH	Kompl. Konz. (g/l)	Feststst. Konz. (g/l)
1	1 : 2,5	1,10	2,90	2,10	14,6	36,8	48,8	187,1	244,2
2	„	„	„	2,80	12,6	31,7	55,7	„	272,0
3	„	„	„	3,50	11,1	27,8	61,1	„	300,0
4	„	„	„	4,20	9,8	24,7	65,5	„	328,2
5	„	„	„	4,90	8,9	22,3	68,8	„	356,3
6	„	„	„	5,60	8,1	20,3	71,6	„	384,0
7	„	„	„	6,30	7,4	18,6	74,0	„	412,0
8	1 : 3	1,10	3,48	2,80	11,8	35,5	52,9	„	299,2
9	„	„	„	3,50	10,5	31,4	58,2	„	323,3
10	„	„	„	4,20	9,4	28,1	62,5	„	351,5
11	„	„	„	4,90	8,5	25,4	66,0	„	379,6
12	„	„	„	5,60	7,8	23,2	69,0	„	407,0
13	1 : 2,5	0,61	1,61	1,40	13,4	33,3	53,3	104,0	145,0
14	„	„	„	2,10	10,6	26,3	63,1	„	173,9
15	„	„	„	2,80	8,7	21,7	69,4	„	201,1
16	„	„	„	3,50	7,4	18,5	74,1	„	228,9
17	„	„	„	4,20	6,4	16,3	77,3	„	257,2
18	„	„	„	4,90	5,7	14,2	80,1	„	313,2
19	„	„	„	5,60	5,1	12,8	82,1	„	341,5
20	„	„	„	6,30	4,6	11,6	83,8	„	369,2
21	„		„	7,01	4,2	10,6	85,2	„	397,4
22	1 : 3	0,61	1,93	1,40	12,5	37,4	50,1	„	157,8
23	„	„	„	2,10	10,0	29,9	60,1	„	185,8
24	„	„	„	2,80	8,4	24,9	66,7	„	213,8
25	„	„	„	3,50	7,2	21,3	71,5	„	241,9
26	„	„	„	4,20	6,3	18,7	75,0	„	269,8
27	„	„	„	4,90	5,7	16,6	77,7	„	280,0
28	„	„	„	5,60	5,0	14,9	80,1	„	325,8
29	„	„	„	6,30	4,6	13,6	81,8	„	353,2
30	„	„	„	7,01	4,2	10,6	83,3	„	382,2
31	1 : 4	0,61	2,57	2,80	7,7	30,7	61,6	„	239,7
32	„	„	„	3,50	6,7	26,6	66,7	„	267,5
33	„	„	„	4,20	6,0	23,9	72,1	„	294,5
34	„	„	„	4,90	5,3	21,0	73,7	„	323,5
35	„	„	„	5,60	4,8	18,9	76,2	„	351,0
36	„	„	„	6,30	4,4	17,3	78,3	„	381,0

den, denn es setzt sich in diesen Lösungen ein Niederschlag von ungelöstem $Cu(OH)_2$ ab, da nicht genügend Biuret zur vollständigen Umsetzung vorhanden ist. Die überstehende Lösung dieser Versuchsreihe, die nunmehr Cu und Biuret wahrscheinlich im Verhältnis 1 : 2 enthält, löst Zellulose auf.

Bemerkenswert ist noch die auch aus Abb. 1 ableitbare Erscheinung, daß bei niedriger KOH-Konzentration unter Umständen ein höherer Cu-K-Biuret-Komplexgehalt noch Auflösung von Zellulose bewirken kann und daß umgekehrt bei einem niedrigeren Cu-K-Biuret-Komplexgehalt zur Auflösung von Zellulose eine höher konzentrierte KOH benötigt wird. Diese beiden Komponenten ergänzen sich anscheinend in ihrem lösungsmechanischen Verhalten bis zu einem gewissen Grade. Ferner verschiebt sich mit zunehmender Feststoffkonzentration der Cu-K-Biuret-Lösungen ihr Lösegebiet im Sinne zunehmender Cu- und Biuret-Konzentration, aber abnehmender KOH-Konzentration.

Es sei hierzu noch auf Tab. 1 verwiesen, aus welcher entnommen werden kann, daß der Cu-K-Biuretkomplex bei Konzentrationen von 0,25 mol/l Cu im Gebiet von 0,5—5,5 molarer KOH Zellulose auflöst, während er bei 0,5 mol/l Cu nur bei 1,00—3,00 molarer KOH hierzu in der Lage ist.

Der Lösebereich wird in jedem Falle nach oben begrenzt durch die Löslichkeit des sich bildenden Cu-K-Biuret-Komplexes in KOH; wird diese Grenze nach oben überschritten, so fällt der violettrote kristallisierte Komplex aus.

In Lösungen, die mehr als 0,5 mol/l Cu und die dazugehörende Menge Biuret enthalten, entsteht stets dieser Niederschlag, der aus zwar gebildetem, aber nicht mehr lösbarem Cu-K-Biuret-Komplex besteht. Die überstehenden gesättigten Komplexlösungen, die nun etwa 0,5 mol/l Cu enthalten, lösen Zellulose genau wie die bereits bei der Herstellung klar entstehenden Lösungen auf. Auch wenn die Feststoffkonzentration der Lösungen mehr als 400 g/l beträgt, fällt der Cu-K-Biuret-Komplex aus, das Auftreten von 2 Lösungen mit mehr als 400 g/l (Tab. 2, Nr. 7 und 12) ist wohl auf Beeinflussung der Löslichkeitsverhältnisse durch den Biuretüberschuß zurückzuführen.

Die untere Grenze des Lösebereichs ist nicht so klar festgelegt. Die von Kahler und Mitarb. (1) angegebene untere Grenze von 0,0025 mol/l ist aber für eine Auflösung von Zellulose mit Sicherheit zu niedrig, kann aber sehr wohl für den bei ihren Arbeiten angestrebten textiltechnologischen Effekt noch ausreichend sein. Die beiden anderen Grenzen des Lösungsbereiches sind durch das Verhältnis Cu : Biuret vorgegeben; auf der einen Seite sind für die Bildung des Komplexes auf 1 Cu 2 Biuretmoleküle erforderlich, auf der anderen Seite wird bei Cu : Biuret = 1 : 4 die Lösungsreaktion bereits so langsam, daß die Grenze des Lösungsbereichs für praktische Bedürfnisse bereits erreicht ist. Bei sehr langem Stehen lösen sich aber auch in diesen Lösungen die Lintersproben noch restlos auf. Im Ganzen gesehen erscheint der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen die Lösungen, enthaltend den Cu-K-Biuret-Komplex in freier Kalilauge, zelluloselösende Kraft besitzen, ziemlich weit gespannt. Dies deutet auf hohe Lösekraft hin.

3. Das System $Cu(OH)_2$-NaOH-Biuret

Nachdem mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Versuche der Lösungsbereich des Cu-K-Biuret-Komplexes abgegrenzt worden war, sollten analoge Untersuchungen auch für Natriumhydroxyd als Alkalihydroxyd vorgenommen werden. Grundsätzliche Unterschiede in der Herstellung des Cu-Na-Biuret-Komplexes gegenüber dem K-Komplex bestehen nicht; es kann lediglich darauf hingewiesen werden, daß er sich anscheinend etwas langsamer als der K-Komplex bildet. Alle zelluloselösenden Cu-Na-Biuret-Lösungen, die hergestellt wurden, sind in Tab. 3 aufgeführt und in Abb. 2 graphisch dargestellt. Das darin eingezeichnete Lösegebiet besitzt nur angenäherte Gültigkeit hinsichtlich seines Umfanges, da für eine genaue Festlegung der Grenzgebiete noch eine größere Anzahl Komplexlösungen hätten hergestellt werden müssen. Da angenommen werden konnte, daß das Lösegebiet des Cu-Na-Biuret-Komplexes dem des Cu-K-Biuret-Komplexes entspricht, wurde auf weitere Bestimmungen verzichtet.

Bei der Auflösung von Zellulose (Linters) in Cu-Na-Biuret-Lösungen zeigen sich die gleichen Erscheinungen wie bei den vorher beschriebenen Cu-K-Biuret-Lösungen. Der Lösebereich der Na-Komplexe liegt allerdings bei etwas niedrigeren Cu-Konzentrationen (0,049 bis 0,25 mol/l) als der der K-Komplexe (0,125—0,5 mol/lCu). Ferner sind die Na-Komplexe bei gleicher Cu-Konzentration dunkler gefärbt als die entsprechenden K-Komplexe, es handelt sich aber hierbei um nur sehr geringe, praktisch kaum ins Gewicht fallende Unterschiede.

Als wichtige Besonderheit der Cu-Na-Biuret-Lösungen ist zu vermerken, daß mit 4- bzw. 5molarer NaOH sich zwar nach dem beschriebenen Verfahren klare Komplexlösungen herstellen lassen, die auch sofort nach ihrer Herstellung Zellulose auflösen, nach einiger Zeit aber rotviolettes kristallisiertes Cu-Na-Biuret ausscheiden. Auch in den bereits Zellulose gelöst enthaltenden Komplexlösungen tritt diese Kristallabscheidung ein und bewirkt in

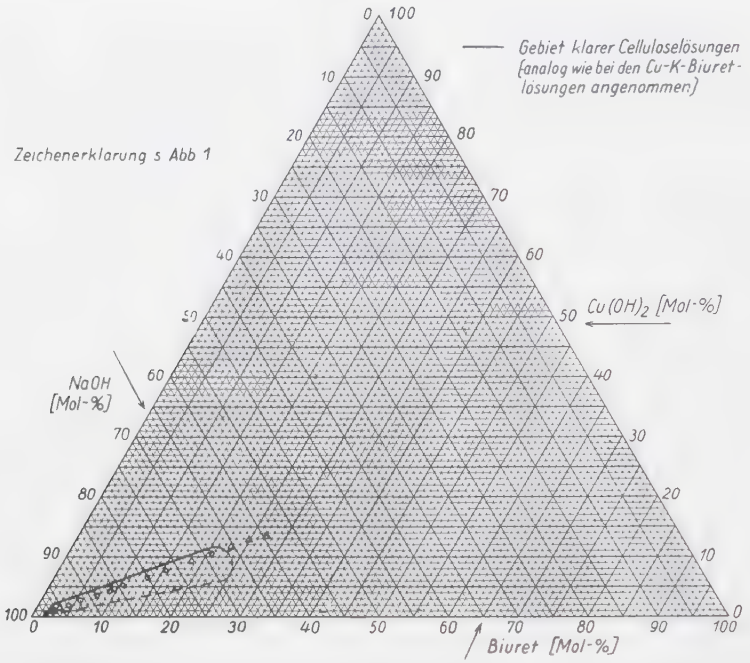


Abb. 2. Zusammensetzung der Cu-Na-Biuret-Lösungen

vielen Fällen (bei Vorliegen höherer Alkalikonzentration) ein Erstarren der vorher hochviskosen Lösungen. Infolge der Kristallbildung wird die Konzentration der Lösungen an gelösten Stoffen in unkontrollierbarer Weise verändert. Aus diesem Grund sind die Lösungen weder in Tab. 3 noch in Abb. 2 aufgeführt worden.

Tabelle 3.
Zelluloselösende Cu-Na-Biuret-Lösungen

Lfd. Nr.	Cu-Konz. (mol/l)	Gewichtsmengen (g) $Cu(OH)_2$	Biuret	NaOH	Mol.-% $Cu(OH)_2$	Biuret	NaOH	Ges. Vol. (ml)	Kompl. Konz. (g/l)	Feststoff Konz. (g/l)	„freie NaOH" (n)
1	0,062	0,15	0,33	2,0	2,9	5,9	91,2	25	25,0	99,4	1,85
2	0,125	0,31	0,66	„	5,3	10,8	83,9	„	48,8	119,0	1,75
3	0,250	0,61	1,29	„	9,1	18,2	72,7	„	96,0	156,2	1,50
4	0,300	0,73	1,55	„	10,4	20,7	68,9	„	115,0	171,3	1,40
5	0,049	0,12	0,26	3,0	1,6	3,2	95,2	„	19,3	135,3	2,90
6	0,068	0,15	0,33	„	2,0	4,1	93,9	„	25,0	139,2	2,85
7	0,125	0,31	0,66	„	3,7	7,6	88,7	„	48,8	159,0	2,75
8	0,061	0,30	0,64	4,0	2,8	5,7	91,5	50	24,6	98,9	1,85
9	0,058	0,28	0,60	„	2,6	5,3	92,1	„	22,2	97,7	1,88
10	0,053	0,26	0,56	„	2,5	5,0	92,5	„	20,6	96,4	1,90
11	0,049	0,24	0,52	„	2,3	4,7	93,0	„	19,0	95,2	1,91
12	0,045	0,22	0,48	„	2,1	4,4	93,5	„	17,6	94,1	1,92
13	0,061	0,30	0,64	6,0	1,9	3,9	94,2	„	24,6	138,9	2,85
14	0,058	0,28	0,60	„	1,8	3,7	94,6	,	22,2	137,8	2,88
15	0 053	0,26	0,56	„	1,7	3,4	94,9	„	20,6	136,4	2,90
16	0,061	0,30	0,64	8,0	1,5	3,0	95,5	„	24,6	179,1	3,85
17	0,058	0,28	0,60	„	1,4	2,8	95,8	„	22,2	177,8	3,88
18	0,053	0,26	0,56	„	1,3	2,6	96,1	„	20,6	176,7	3.90
19	0,049	0,24	0,52	„	1,2	2,4	96,4	„	19,0	175,5	3,91
20	0,061	0,30	0,64	2,0	5,2	10,5	84,3	„	24,6	58,8	0,85
21	0,058	0,28	0,60	„	4,9	9,9	85,2	„	22,2	57,6	0,88
22	0,053	0,26	0,56	„	4,6	9,4	86,0	„	20,6	56,4	0,90
23	0,122	0,30	0,65	2,0	5,7	10,6	83,7	25	49,2	118,0	1,72
24	0,164	0,40	0,85	„	6,6	13,3	80,1	„	62,2	130,2	1,75
25	0,220	0,50	1,05	„	7,8	15,6	76,6	„	78,3	142,1	1,85
26	0,122	0,30	0,65	3,0	4,0	7,5	88,5	„	49,2	158,1	2,72
27	0,164	0,40	0,85	„	4,7	9,5	86,2	„	62,2	170,0	2,75

Die aus diesen Lösungen nach der Kristallisation abdekantierte klare Mutterlauge löst ebenfalls noch Zellulose auf. Nach diesen Erscheinungen kann gefolgert werden, daß das Auftreten eines kleineren Lösungsbereiches bei den Cu-Na-Biuret-Lösungen als bei den Cu-K-Biuret-Lösungen (vgl. Abb. 1 und 2) auf eine geringere Löslichkeit des Cu-Na-Biuret-Komplexes in NaOH-Lösungen, verglichen mit Cu-K-Biuret in KOH-Lösungen, zurückzuführen ist. Diese Löslichkeitsunterschiede, nicht etwa unterschiedliches lösungsmechanisches Verhalten der beiden Komplexlösungen, bedingen den kleineren Lösebereich für Zellulose bei Cu-Na-Biuret-Lösungen.

4. Das System $Cu(OH)_2$-LiOH-Biuret

Den Abschluß unserer Untersuchungen über die zelluloselösende Kraft von alkalischen Cu-Biuret-Komplexlösungen bildete das System $Cu(OH)_2$-LiOH-Biuret. Die Herstellung der Cu-Li-Biuret-Lösungen erfolgte ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode. Von den drei untersuchten Alkalien bildet sich mit LiOH der Komplex am schnellsten; er entsteht schon beim Umschütteln der Komponenten im Reagenzglas fast momentan. Das Gebiet, in dem die Cu-Li-Biuret-Lösungen zelluloselösende Kraft besitzen, ist wesentlich kleiner als das der anderen Alkalikomplexe. Dies beruht z. T. auch darauf, daß wegen der Schwerlöslichkeit des LiOH in Wasser nur Lösungen mit etwa 4,8 n LiOH hergestellt werden können. Die Daten der zelluloselösenden Cu-Li-Biuret-Lösungen sind in Tab. 4 bzw. Abb. 3 dargestellt. Grundsätzliche Unterschiede zwischen dem Li-Komplex und den anderen Cu-Alkali-Biuret-Komplexen konnten nicht festgestellt werden. Auch hier ist besonders die Lösegeschwindigkeit für Zellulose wieder erstaunlich groß.

Hinsichtlich der in den einzelnen Cu-Alkali-Biuret-Lösungen auflösbaren Zellulosemengen wurden noch keine quantitativen Untersuchungen durchgeführt; sie scheint aber wesentlich größer zu sein als die anderer, bis jetzt bekannt gewordener alkalischer Lösungen.

5. Beständigkeit der hergestellten Lösungen

Bei den ersten Herstellungsversuchen wurden die Komponenten $Cu(OH)_2$, Biuret und KOH-Lösungen zusammengegeben und dann im Becherglas vorsichtig erwärmt, um die Komplexbildung zu beschleunigen. Dabei tritt aber sehr leicht, wenn die Temperatur zu hoch wird (mehr als 50° C), eine Zersetzung des Biurets ein, was sich durch NH_3-Geruch bemerkbar macht. Von Schiff (2) wurde erwähnt, daß alkalische Biuretlösungen sich beim Kochen zersetzen. Es ist hierzu zu ergänzen, daß derartige Zersetzungen bereits

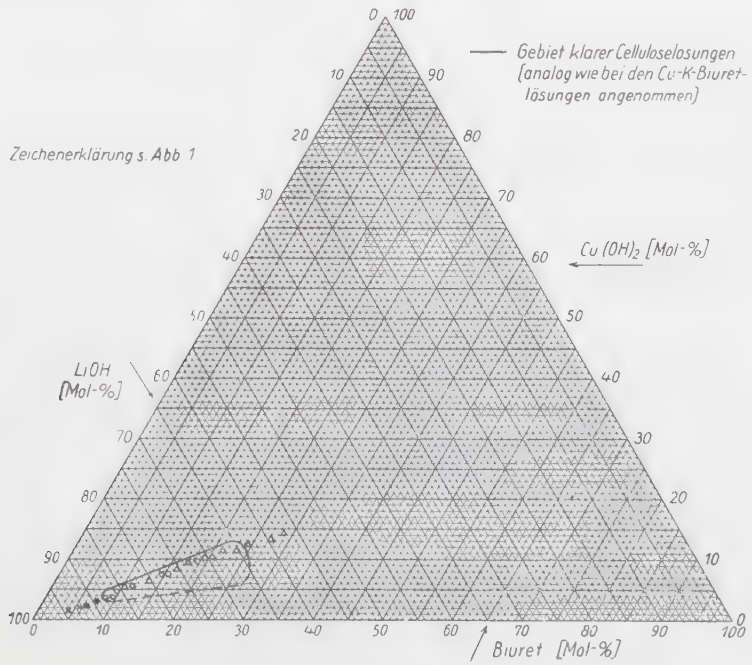


Abb. 3. Zusammensetzung der Cu-Li-Biuret-Lösungen

Tabelle 4.
Zelluloselösende Cu-Li-Biuret-Lösungen

Lfd. Nr.	Cu-Konz. (mol/l)	Gewichtsmengen (g) $Cu(OH)_2$	Biuret	LiOH	Mol.-% $Cu(OH)_2$	Biuret	LiOH	Ges. Vol. (ml)	Kompl. Konz. (g/l)	Feststt. Konz. (g/l)	„freie LiOH" (n)
1	0,090	0,44	0,92	2,39	4,0	8,1	87,9	50	31,4	75,0	1,82
2	0,098	0,48	1,00	„	4,3	8,5	87,2	„	34,4	77,4	1,80
3	0,107	0,52	1,08	„	4,6	9,1	86,3	„	37,2	79,8	1,78
4	0,115	0,56	1,16	„	4,9	9,6	85,5	„	39,8	82,2	1,77
5	0,122	0,30	0,65	1,20	5,2	10,6	84,2	25	44,0	85,9	1,75
6	0,164	0,40	0,85	„	6,6	13,2	80,2	„	58,0	98,1	1,68
7	0,225	0,50	1,05	„	7,9	15,6	76,5	„	72,0	110,0	1,59
8	0,246	0,60	1,25	„	9,0	17,8	73,2	„	85,6	122,2	1,53
9	0,287	0,70	1,45	„	10,1	19,8	70,1	„	99,6	134,1	1,44
10	0,328	0,80	1,65	„	11,1	21,6	67,3	„	113,7	146,1	1,36
11	0,369	0,90	1,85	„	12,0	23,3	64,7	„	127,6	158,2	1,28
12	0,225	0,50	1,05	1,79	5,7	11,3	83,0	„	72,0	133,7	2,58
13	0,246	0,60	1,25	„	6,6	13,0	80,4	„	85,6	145,8	2,52
14	0,287	0,70	1,45	„	7,5	14,6	77,9	„	99,6	157,8	2,44
15	0,328	0,80	1,65	„	8,3	16,1	75,6	„	113,7	169,8	2,35
16	0,369	0,90	1,85	„	9,0	17,6	73,4	„	127,6	181,7	2,26
17	0,409	1,00	2,05	„	9,7	18,9	71,4	„	141,8	193,8	2,18
18	0,451	1,10	2,25	„	10,4	20,8	68,8	„	155,8	205,6	2,08
19	0,287	0,70	1,45	2,35	6,0	11,7	82,3	..	99,6	180,0	3,36
20	0,328	0,80	1,65	„	6,7	13,0	80,3	„	113,7	192,0	3,24
21	0,369	0,90	1,85	„	7,4	14,3	78,3	„	127,6	204,0	3,20
22	0,409	1,00	2,05	„	8,0	15,5	76,5	„	141,8	216,0	3,10
23	0,451	1,10	2,25	„	8,6	16,6	74,8	„	155,8	228,2	3,03
24	0,492	1,20	2,45	„	9,2	17,7	73,1	„	169,9	240,0	2,94
25	0,533	1,30	2,65	„	9,7	18,7	71,6	„	183,7	252,1	2,86
26	0,122	0,30	0,65	2,89	2,4	4,8	92,8	„	44,0	153,7	4,58
27	0,164	0,40	0,85	2,87	3,1	6,3	90,6	„	58,0	165,0	4,48
28	0,225	0,50	1,05	2,84	3,8	7,6	88,6	„	72,0	175,9	4,35
29	0,246	0,60	1,25	2,82	4,6	8,9	86,5	„	85,6	187,0	4,24
30	0,287	0,70	1,45	2,79	5,2	10,1	84,7	„	99,6	197,5	4,10
31	0,328	0,80	1,65	2,77	5,9	11,4	82,7	„	113,7	209,0	3,99
32	0,369	0,90	1,85	2,75	6,5	12,6	80,9	„	127,6	220,0	3,86
33	0,409	1,00	2,05	2,73	7,1	13,8	79,1	„	141,8	231,5	3,76
34	0,451	1,10	2,25	2,71	7,7	14,9	77,4	„	155,8	242,3	3,62
35	0,492	1,20	2,45	2,69	8,3	16,0	75,7	„	169,9	253,6	3,49

weit unter Siedetemperatur beginnen, ja sogar beim Stehen der fertigen Komplexlösungen tritt in allen Fällen nach etwa 2—3 Wochen ein leichter Ammoniakgeruch auf, der sich mit der Zeit langsam verstärkt. Daß derartige, bereits in Zersetzung begriffene Cu-Alkali-Biuret-Lösungen trotzdem noch Zellulose lösen, ist nicht verwunderlich, da sich dann der bekannte Kupfertetramminkomplex bilden kann.

Cu-Alkali-Biuret-Lösungen, die Zellulose gelöst enthalten, riechen nach einigem Stehen (ca. 8—10 Tagen) ebenfalls nach NH_3, und zwar entwickeln derartige Lösungen stets einen etwas stärkeren Geruch als gleichalte Komplexlösungen ohne Zellulose. Die Zellulose begünstigt also die Spaltung des Biurets unter NH_3-Bildung.

Im alkalischen Medium bewirkt der Luftsauerstoff bekanntlich einen Abbau der Zellulose; bisher ist nur die von Jayme und Bergmann (6) beschriebene Ausnahme bekannt geworden. So kann auch in den zellulosehaltigen Cu-Alkali-Biuret-Lösungen ein beträchtliches Absinken der Viskosität beobachtet werden. Kurz nach der Herstellung fast gelartig erstarrte, sehr hochviskose Komplexlösungen, die etwa 7—8% Zellulose enthalten, nehmen mit der Zeit eine stets zunehmende Fluididät an. Obgleich keine quantitativen Untersuchungen in dieser Hinsicht vorgenommen wurden, scheint der Abbau aber nicht so ausgeprägt wie in Cuoxamlösungen vor sich zu gehen. Dies geht aus folgender Versuchsreihe hervor:

Es wurden etwa gleiche Gewichtsmengen Zellulose enthaltende Komplexlösungen hergestellt (Cu-K-Biuret) und nach verschieden langem Stehen die Zellulose mit 1 n H_2SO_4 ausgefällt, mit Wasser gut ausgewaschen, im Trockenschrank bei 105° C getrocknet und ausgewogen (Tab. 5). Noch nach 45 Tagen konnte fast die gesamte eingewogene Zellulosemenge wieder ausgefällt werden. Sie hat allerdings mit zunehmender Zeit eine ganz andere Struktur als die Ausgangszellulose, was an Hand der völlig anderen Fällungserscheinungen rein qualitativ festgestellt werden konnte. Zur genauen Klärung der abbauenden Wirkung von Cu-Alkali-Biuret-Komplexlösungen sind aber noch umfangreiche Untersuchungen erforderlich.

Tabelle 5

Ausfällung von Zellulose aus Lösungen von Linters in Cu-K-Biuret-Komplexlösungen

Lfd. Nr.	Eingewogene Menge (atro)	Tage gelöst	Ausgewogene Menge (atro)	% bez. auf eingew. Menge
1	0,4750 g	1	0,4766 g	100,3
2	0,4740 g	2	0,4723 g	99,7
3	0,4805 g	3	0,4774 g	99,3
4	0,4765 g	4	0,4719 g	99,9
5	0,4860 g	5	0,4889 g	100,6
6	0,4770 g	6	0,4682 g	98,3
7	0,4755 g	7	0,4745 g	99,7
8	0,4765 g	8	0,4704 g	98,9
9	0,4799 g	12	0,4770 g	99,7
10	0,4905 g	16	0,4792 g	97,6
11	0,4830 g	26	0,4713 g	97,6
12	0,4779 g	32	0,4647 g	97,3
13	0,4820 g	39	0,4764 g	98,8
14	0,4780 g	45	0,4645 g	97,1

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Lösegebiete für Zellulose bei den drei hergestellten und näher untersuchten Cu-Alkali-Biuret-Komplexlösungen umfassen ziemlich die gleichen Normalitäten an Alkali (0,5 bis etwa 6 n); daher kann angenommen werden, daß der Cu-Alkali-Biuret-Komplex selbst den Lösevorgang zwar maßgeblich beeinflußt, daß es sich dabei aber grundsätzlich doch wie z. B. auch bei den von Jayme und Mitarb. (5), (6), (7) untersuchten Fe-Weinsäure-Na-, bzw. -K-Komplexen um eine Erhöhung der Quellwirkung der Lauge handelt. Während nun bei den Eisen-Weinsäurekomplexen ein optimales Alkalikonzentrationsgebiet festgestellt werden konnte, innerhalb dessen schnelle Auflösung der Zellulose erfolgt und bei dessen Über- bzw. Unterschreitung die Lösegeschwindigkeit geringer wird und schließlich gar keine Lösung mehr eintritt, findet man bei den Cu-Alkali-Biuret-Komplexen ziemlich scharf abgegrenzte Lösebereiche, deren Grenzen sehr wesentlich von der Cu- bzw. Biuret-Konzentration abzuhängen scheinen. Bei LiOH und NaOH sind die Lösebereiche etwa gleich groß, bei KOH besitzt er einen etwas größeren Umfang (vgl. Abb. 1—3). Die Tatsache, daß sich LiOH hier genau so verhält wie NaOH und KOH (wenn auch höhere Alkalikonzentrationen als etwa 4,8 n LiOH wegen der Schwerlöslichkeit des LiOH nicht erreicht werden können), während bei den Eisen-Weinsäure-Komplexen mit LiOH wohl ein Komplex hergestellt werden kann, bisher aber noch kein Konzentrationsgebiet gefunden werden konnte, in welchem dieser Komplex Zellulose zu lösen vermag, spricht ebenfalls für eine stärkere Begünstigung des Quell- bzw. Lösungsvorganges durch den Cu-Alkali-Biuret-Komplex, als es bei den Eisen-Weinsäure-Alkali-Komplexen der Fall ist. Ferner sind zellulosehaltige Eisen-Weinsäure-Alkali-Komplexe trotz hohen Alkaligehaltes gegen Luftsauerstoff sehr beständig, und selbst tagelanges Durchleiten von Luft durch derartige Lösungen bewirkt keinen Abfall des DP, während bei den Cu-Alkali-Biuret-Lösungen schon beim Stehen in verschlossenen Gefäßen ein Abbau erfolgt, welcher allerdings geringer als bei Cuoxam zu sein scheint.

Erstaunlich ist die Tatsache, daß der Cu-K-Biuret-Komplex ein größeres Lösegebiet als der Li- bzw. Na-Komplex besitzt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Untersuchungen von Davidson (8), der bei einem Vergleich der Lösewirkungen von LiOH-, NaOH-, KOH- und Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösungen auf Zellulose feststellte, daß von diesen die KOH-Lösungen am schlechtesten lösen. Auch dieser Befund spricht für ein stärkeres Eingreifen des Cu-Alkali-Biuret-Komplexes in die Lösungsvorgänge. Allerdings läßt sich auch eine Erklärung für das kleinere Lösungsgebiet von Cu-Na-Biuret- bzw. Cu-Li-Biuret-Lösungen insofern geben, als eine geringere Löslichkeit des Cu-Na-Biuret-Komplexes in NaOH, bzw. von LiOH in Wasser dafür verantwortlich zu machen wäre. Über den vermutlichen Mechanismus der Beeinflussung der Lösungsvorgänge der Zellulose kann nach diesen orientierenden Untersuchungen noch nichts gesagt werden.

Als großer Vorteil der Cu-Alkali-Biuret-Lösungen ist zu nennen, daß beim Arbeiten mit diesen Lösungen keinerlei Geruchsbelästigung auftritt, was bei der Verwendung von Cuoxam immer in erheblichem Maß der Fall ist. Für mikroskopische Untersuchungen von Mischgeweben und anderes mehr könnten diese Lösungen nach unseren Erfahrungen gut verwandt werden. Auch für andere technische Zwecke, wie das Umformen der Zellulose zu Fäden oder Filmen, lassen sich die vorstehend beschriebenen Lösungen ohne jeden Zweifel verwenden. Es sind weitere Arbeiten im Gange, um festzustellen, ob bei der Verwendung derartiger Lösungen sich außer der bereits erwähnten Vermeidung der Geruchsbelästigung noch andere Vorteile gegenüber der Verwendung von Cuoxam oder Nioxam ergeben.

Es sei zum Schluß noch darauf hingewiesen, daß wir versuchten, die analogen Nickelkomplexe ebenfalls auf ihre Lösekraft für

Zellulose zu untersuchen, bisher aber noch keine Auflösung von Zellulose mit Ni-Alkali-Biuret-Lösungen erhalten konnten; dies stimmt auch mit den Angaben von Kahler und Mitarb. (1) insofern überein, als diese angeben, der Nickelkomplex sei weniger wirksam als der Cu-Komplex. Das bisher verwendete $Ni(OH)_2$ bildet zwar gelbrote Komplexe mit Biuret und Alkali, diese Lösungen lösen die Zellulose aber nicht auf, sondern quellen nur stark, was dem von Kahler angegebenen Effekt entspricht. Es ist allerdings möglich, daß hier noch ein Fortschritt erzielt werden kann, wenn es gelingt, ein chloridfreies, reaktionsfähiges $Ni(OH)_2$ herzustellen.

Die Versuche werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Zusammenfassung

Es wurden Cu-Alkali-Biuret-Komplexlösungen, zusammengesetzt nach dem Schema

[Cu: 2 Biuret: 2 Alkali + freies Alkali + H_2O],

hinsichtlich ihrer Lösekraft für Zellulose (gebleichten Linters) untersucht. Die Lösebereiche dieser dunkelviolett gefärbten Lösungen sind abhängig von der Kupferkonzentration (0,125—0,5 mol/l bei KOH; 0,045—0,3 mol/l bei NaOH und 0,090—0,53 mol/l bei LiOH), ferner von der Konzentration der verwendeten Lauge (1—6 n bei KOH; 1—4 n bei NaOH; bis 6 n gelartige Lösungen); (1 bis etwa 4,8 n bei LiOH). Auch das Verhältnis Cu: Biuret (1:2 bis 1:4) ist wichtig, außerdem müssen die Feststoffkonzentrationen der Lösungen genau eingehalten werden (90—400 g/l bei KOH; 55—190 g/l bei NaOH; 75—255 g/l bei LiOH).

Näher untersucht wurden die Cu-K-Biuret-Komplex-Lösungen. In diesen Lösungen lassen sich 5 Gew.% Zellulose leicht und 7—8 Gew.% bei guter Durchmischung auflösen; sie zeigen mithin eine Lösekraft, die der von Cuoxam mindestens gleichkommt. Die hierbei entstehenden klaren viskosen Lösungen erleiden beim Stehen einen gewissen Abbau durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs. Die zellulosehaltigen Cu-K-Biuret-Lösungen sind gegen Verdünnen sehr beständig und können durch Eingießen in verdünnte Säuren als Fäden oder Filme leicht wieder ausgefällt werden. Die Haltbarkeit der Lösungen ist gut, wenn auch bei längerem Stehen leichte Zersetzung unter NH_3-Entwicklung eintritt. Diese Zersetzung hat aber keinen merklichen Einfluß auf die Lösekraft der Komplexlösungen.

Hinsichtlich des Lösungsmechanismus dieser Cu-Alkali-Biuret-Lösungen kann nach diesen ersten orientierenden Untersuchungen noch keine endgültige Aussage gemacht werden; es scheint sich aber etwa um die gleichen Vorgänge wie bei dem von Jayme und Mitarb. (7), (5), (6) untersuchten Eisen-Weinsäure-Alkali-Komplexen zu handeln; allerdings muß den Cu-Alkali-Biuret-Komplexen wohl ein wesentlich stärkerer dispergierender Einfluß als den Eisen-Weinsäure-Komplexen zugesprochen werden.

Weitere Untersuchungen befaßten sich mit den analogen Ni-Alkali-Biuret-Komplexen; mit diesen konnte allerdings bisher noch keine Auflösung von Zellulose erhalten werden. Es ist möglich, daß das bisher verwendete $Ni(OH)_2$, das von der Herstellung her noch Reste von Chloriden enthielt, hierfür verantwortlich zu machen ist, und daß bei Verwendung eines reaktionsfähigen, chloridfreien $Ni(OH)_2$ zur Komplexherstellung ebenfalls zelluloselösende Ni-Alkali-Biuret-Komplexe hergestellt werden können.

Zu den Arbeiten von Kahler und Mitarb. (1) kann abschließend festgestellt werden, daß die angedeuteten zelluloselösenden Wirkungen von Cu-Alkali-Biuret-Lösungen bestätigt werden können mit der Einschränkung, daß bei den verschiedenen Alkalien auch die Konzentrationsbereiche, innerhalb deren Auflösung der Zellulose erfolgt, hinsichtlich Konzentration des Komplexes und des darüber hinaus vorhandenen freien Alkalis verschiedene Lage haben.

Schrifttum

1) Kahler, W. H., L. L. Balassa und H. F. Ross, Amer. Pat. 2 702 228.

2) Schiff, H., Lieb. Ann. **299**, 238 (1898).

3) TAPPI-Standard T 230—sm 46.

4) Hein, F., Chemische Koordinationslehre, S. 157 (Leipzig 1950).

5) Jayme, G. und W. Verburg, Reyon, Zellw. Chemief. **32**, Nr. 4 u. 5, 193—199, 275—279 (1954).

6) Jayme, G. und W. Bergmann, Reyon, Zellw. Chemief. **1956**, 27, Nr. 1; Das Papier **10**, 88 (1956).

7) Jayme, G. und F. Lang, Kolloid-Z. **144**, 75 (1955).

8) Davidson, G. F., J. Text. Inst. **27**, T 112—130 (1936).

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG München

Zur thermischen Stabilität von Papier im Vakuum

Von H. Veith

Mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 20. März 1956)

Papier ist bekanntlich im getrockneten Zustand ein relativ billiger und sehr guter, in der Elektrotechnik vielseitig verwendeter Isolierstoff. Ein schwerwiegender Nachteil liegt in seiner starken Wasseraufnahme[1]). Feuchtigkeitsgehalt setzt naturgemäß den spezifischen Widerstand um mehrere Zehnerpotenzen herab (2). Der sichere Betrieb jedes unter Verwendung von Papier gefertigten Bauelementes der Elektrotechnik erfordert also eine Entfernung dieses von der Luftfeuchtigkeit herstammenden Wassergehaltes. Dies geschieht am zweckmäßigsten durch eine besonders sorgfältige Vakuumtrocknung

[1]) Bis zu 30% Wasser bei 100% rel. Luftfeuchte, bei mittleren rel. Luftfeuchten, d. h. im Zustand der Anlieferung oder offenen Lagerung zwischen 5 und 10% Feuchtigkeit.

bei geeignet gewählter erhöhter Temperatur. Der Höhe der Trocknungstemperatur sind durch die chemische Beständigkeit des Papieres Grenzen gesetzt, da bekanntlich das Papier, wie jede organische Substanz, auch ohne die den Zerfallsprozeß in der Regel noch beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs bereits bei relativ niedrigen Temperaturen durch rein thermische Wirkung in seiner Struktur geschädigt wird. Für die Vakuumtrocknung von Papier werden meist Trockentemperaturen von etwa 135°C als zulässig betrachtet.

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen berichtet, die zur Frage der thermischen Stabilität des Papiers im Vakuum einen quantitativen Beitrag liefern[2]).

Experimentelle Ergebnisse: Natur der Zerfallsgase und Temperaturabhängigkeit der Zerfallsreaktion

Gelegentlich der Bestimmung der Wasseraufnahme von technischen Papieren bei sehr kleinen Wasserdampfdrucken und Temperaturen von etwa 100°C wurden in dem Rezipienten außer Wasserdampf Fremdgase beobachtet, die sich bei der Temperatur der festen Kohlensäure bzw. bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht mehr ausfrieren ließen. Abb. 1a zeigt beispielsweise Druckanstiegskurven nach drei verschiedenen Trocknungsstufen eines Natronzellulose-Papiers bei 120°C: Kurvenpaar 1 dieses Bildes wurde aufgenommen nach noch nicht vollständiger Trocknung: der Gesamtdruck unterscheidet sich nur wenig vom Wasserdampfpartialdruck; Kurvenpaar 2 wurde aufgenommen nach einer weitergehenden Trocknung um 25‰ Wasser, hier ist der Fremdgasanteil bereits größer; Kurve 3 (nach weiterem Entzug von 0,25‰ Wasser) stellt praktisch den bei 120°C erreichbaren Endzustand der Trocknung dar, der Fremdgasanteil beträgt nunmehr etwa die Hälfte des Wasserdampf-Partialdruckes. Abb. 1b zeigt Druckanstiegskurven bei 130°C im Trocknungsendstadium[3]).

Abb. 1a (120°C) und 1b (130°C) zeigen, daß von einem bestimmten Trocknungszustand ab sich bemerkenswerterweise die

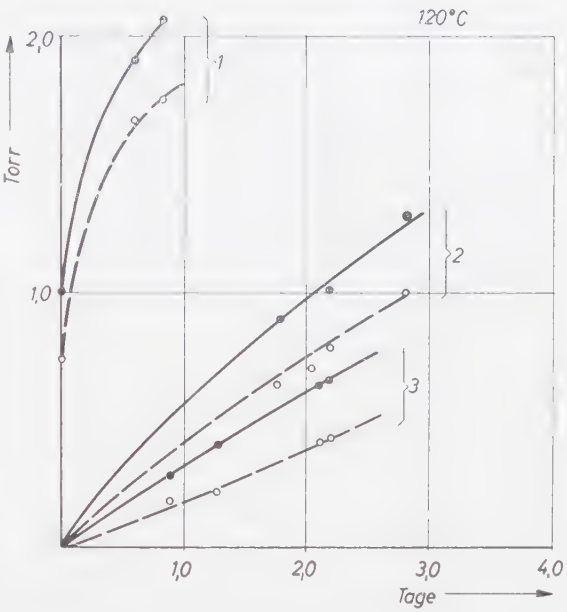


Abb. 1a. Druckanstieg-Kurven bei Natronzellulosepapier
● Gesamtdruck ○ Partialdruck des Wasserdampfes
Kurve 1: Nach noch nicht abgeschlossener Trocknung
Kurve 2: Nach weiterem Entzug von 0,25‰ Wasser gegenüber Kurve 1
Kurve 3: Nach weiterem Entzug von 0,25‰ Wasser gegenüber Kurve 2

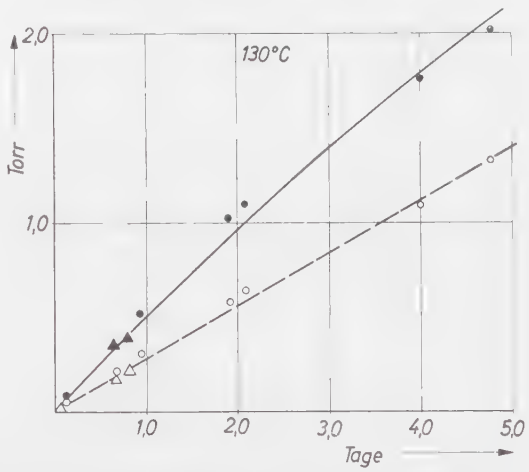


Abb. 1b. Druck/Zeit-Kurven von Natronzellulosepapier
▲ Gesamtdruck
△ Wasserpartialdruck
} Nach weiterem Entzug von 0,084‰ Wasser gegenüber Kurven 3 (Bild 1a)
-●-Gesamtdruck
-○-Wasserpartialdruck
} Nach weiterem Entzug von 0,088‰ Wasser

Anstiegsgeschwindigkeit des Gesamtdruckes bei fortschreitendem Entzug auch größerer Gasmengen nicht mehr verringert. Vielmehr strebt sie einem nur noch von der betreffenden Trocknungstemperatur abhängigen Endwert zu. Besonders beachtlich erscheint hierbei, daß in diesem „Trocknungsendstadium“

[2]) Diese Untersuchungen wurden bereits in den letzten Kriegsjahren durchgeführt. Sie konnten erst jetzt infolge der besonderen Verhältnisse der Nachkriegsjahre zur Veröffentlichung gelangen.

[3]) Die Trocknung während der Trocknungsintervalle wurde jeweils bei einem Vakuum von etwa 10^{-4} Torr vorgenommen, das mit einer Quecksilberdiffusionspumpe (Abb. 3) erzeugt wurde.

dem Papier auch Wasserdampf mit nahezu unveränderlicher Geschwindigkeit bis zu beträchtlichen Anteilen am Papiergewicht entweicht (vgl. unten), d. h. bis weit über die technische Brauchbarkeit des Papieres hinaus.

Druckanstiegskurven gemäß Abb. 1 wurden nun im gesamten Temperaturbereich von etwa 70° bis 240° C an einer Reihe von Papier-

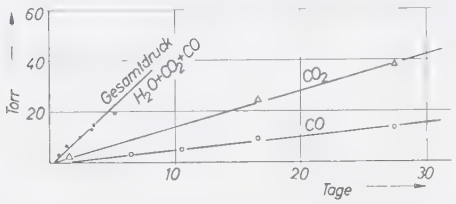


Abb. 2. Chemische Gasabspaltung von Natronzellulosepapier bei 130° Celsius

sorten aufgenommen. Speziell wurde aus den Partialdruckanstiegskurven des Wasserdampfs im „Trocknungsendstadium" die prozentuale Wasserabgabegeschwindigkeit (bezogen auf das Papiertrockengewicht über den genannten Temperaturbereich) berechnet. Abb. 4 erhält beispielsweise die an einer bestimmten Papierprobe (Natronzellulosepapier) erzielten Ergebnisse. Die Reaktionsgeschwindigkeiten befolgen die bekannte Arrhenius'sche Beziehung

$$\ln v = \frac{A}{RT} + B. \quad \begin{matrix}(R = \text{Gaskonstante}) \\ (T = \text{absolute Temperatur})\end{matrix}$$

Zwischen 70° und 240° C ändert sich der relative Anteil der Spaltgase gegenüber den oben mitgeteilten Verhältnissen nur wenig. Auch wurden keine merklichen Anteile anderer Gase festgestellt. Aus Abb. 4 folgt:

$$A = 32 \text{ kcal}.$$

Dies entspricht bei etwa 120° C einem logarithmischen Temperaturinkrement der Reaktionsgeschwindigkeit von etwa 2,6/10° C.

Die Mengen wurden bei diesen Untersuchungen volumetrisch bestimmt mittels eines genügend großen an die Glasapparatur (Abb. 3) angeschlossenen Behälters von geeichtem Volumen, in welchem die aus dem Papier entweichenden Gase geleitet wurden. Der Druck wurde mittels eines Mac Leods (bei Wasserdampfmessungen geheizt) sowie durch ein Quecksilbermanometer mit Ablesekathetometer gemessen, dessen Optik 0,02 Torr Meßgenauigkeit ermöglichte. Die volumetrische Mengenbestimmung gestattete, auch relativ kleine Mengendifferenzen sorbierter Substanz genügend genau zu ermitteln.

Nach Anreicherung größerer Mengen konnte das im Endzustand der Trocknung noch entweichende Gas analysiert werden.

Die erste Fraktion läßt sich relativ leicht durch Kohlensäure ausfrieren. Sie besteht, wie Dampfdruckmessungen ergaben, aus reinem Wasser. Nach Abscheidung des Wassers läßt sich die zweite Fraktion ebenso leicht durch Ausfrieren mit flüssiger Luft abtrennen. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Regnault ergab reine Kohlensäure. Die dritte Fraktion ließ sich nur noch an im Vakuum ausgeglühter Aktivkohle mittels flüssiger Luft kondensieren. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab Kohlenmonoxyd. Am Gesamtdruck (einschließlich Wasserdampf) haben Kohlensäure und Kohlenmonoxyd einen Anteil von insgesamt etwa 46%; hiervon sind etwa 38% Kohlenmonoxyd und 62% Kohlensäure. Diese Zusammensetzung bleibt praktisch über lange Zeiten des Druckanstiegs erhalten (Abb. 2).

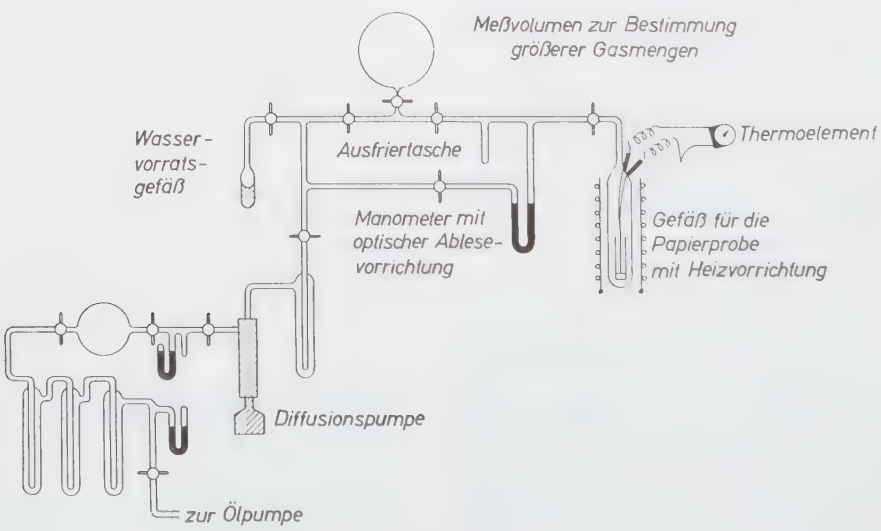


Abb. 3. Schema der Apparatur

Das Auftreten von Kohlenmonoxyd sowie die Unveränderlichkeit des Druckanstiegs auch nach dem Abpumpen größerer Gasmengen schließen die Möglichkeit aus, daß es sich dabei etwa um an inneren Oberflächen des Papieres adsorbierte Atmosphärilien handelt. Ebenso war die Herkunft der Gase von den Wänden der Versuchsapparatur ausgeschlossen (hochvakuumdichte Glasapparatur). Vielmehr mußte es sich bei diesem Vorgang um Spaltprodukte handeln, die bei der thermischen Dissoziation der Zellulose oder der Zellulosebegleiter (z. B. Ligninreste) auftreten. Eine Wiederholung des Versuchs mit reinstem Filtrierpapier mit gleichem Ergebnis wie bei technischen Kondensatoren- oder Kabelpapieren zeigte, daß die Spaltgase offenbar vom Zerfall des Zellulosemoleküls selbst herrühren, der auf diese Weise bereits bei den normalen technischen Trocknungstemperaturen in Erscheinung tritt.

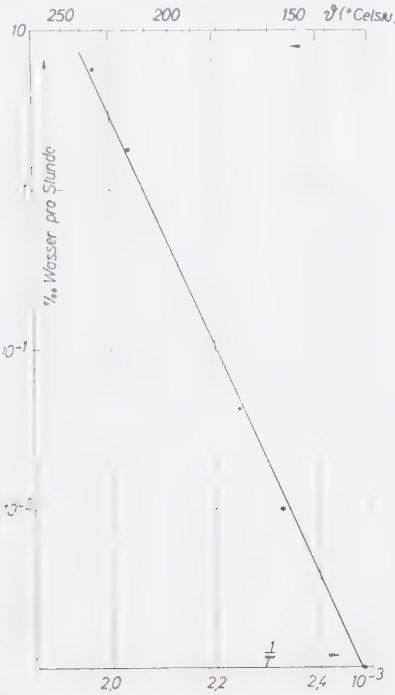


Abb. 4. Pro Stunde im Vakuum thermisch abgespaltene Wassermenge in Promille des Trockenpapiergewichtes

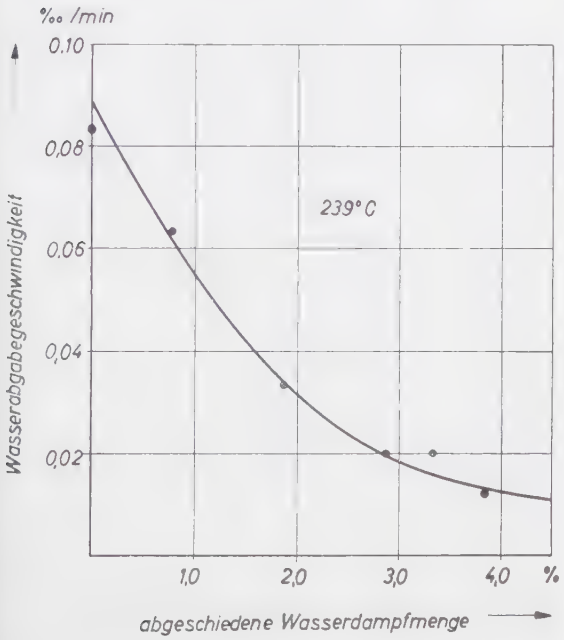


Abb. 5. Wasserabgabegeschwindigkeit und abgeschiedene Wasserdampfmenge bei 239° Celsius

Da auch die Geschwindigkeit des Partialdruckanstieges des Wasserdampfes im Endzustand der Trocknung bis zu relativ großen abgepumpten Mengen (vgl. unten, Abb. 5) konstant blieb, muß auch der entstehende Wasserdampf größtenteils von der thermischen Dissoziation herrühren.

Zellulosestruktur und Spaltgeschwindigkeit

Die chemisch-thermisch abgespaltete Wasserdampfmenge ist naturgemäß der Gesamtmenge des Papieres proportional. Sie beträgt bei 130° C in Anteilen des Papiertrockengewichtes 0,001‰ je Stunde. Dieser Betrag erscheint geringfügig. Jedoch ist hinsichtlich der thermischen Stabilität des Papieres, also auch seiner mechanischen Festigkeit und gegebenenfalls auch seiner elektrischen Spannungsfestigkeit zu beachten, daß schon derartig geringe, aus dem molekularen Zerfall stammende Mengen eine nicht unbeträchtliche Anzahl defekter Zellulosemoleküle bedeuten. Nach Staudinger (1) hat das Zellulosemolekül ein mittleres Molgewicht von etwa 1000000, so daß bereits bei einer thermischen Abspaltung von 0,18‰ Wasser sämtliche Zellulosemoleküle im Mittel eine Fehlstelle aufweisen bzw. in kleinere Bruchteile gespalten sind. Damit kann die technische Brauchbarkeit des Papieres bereits stark beeinträchtigt sein.

Der Betrag 0,18‰ Wasser (unter Zugrundelegung des Wertes 1000000 für das Molekulargewicht der Zellulose abgeleitet), ist somit hinsichtlich der Beurteilung des Beschädigungsgrades als Bezugsgröße für thermisch-chemisch abgespaltene Wassermengen zu werten. Aus dem oben angegebenen Betrag von 0,001‰ thermisch abgespaltenen Wasserdampfes pro Stunde Vakuumtrocknung bei 130° C ergibt sich, daß beispielsweise nach einer 10stündigen Trocknung bei 130° C jedes 18. Zellulosemolekül,

d. h. also immerhin etwa 5% aller Molekeln, beschädigt ist[4]). Wegen des gleichzeitigen Auftretens von weiteren Spaltprodukten (z. B. CO_2, CO) besteht die molekulare Strukturveränderung in diesem Trocknungsstadium nicht nur im Fehlen eines Wassermoleküls (3). Da die niedermolekularen Spaltprodukte H_2O, CO_2, CO gemäß der bekannten Strukturformel der Zellulose (Glukoseringketten) nicht als physikalisch selbständige Atomgruppen im Zellulosemolekül eingebaut sind (insbesondere also das abgespaltete Wassermolekül nicht etwa als „Kristallwasser" eingebaut ist), muß beispielsweise die Abspaltungsreaktion eines Wassermoleküls in zwei Stufen vor sich gehen: 1. Dissoziation von H-Atomen und OH-Gruppen, 2. Rekombination abgetrennter H-Atome und OH-Gruppen zu freien Wassermolekeln und gleichzeitige innere Absättigung der beim Prozeß 1 freigewordenen Valenzen am Restmolekül durch innere Umlagerung. Bereits aus dieser rohen Betrachtungsweise ergibt sich, daß der rückläufige Prozeß viel unwahrscheinlicher ist als der Spaltprozeß, da beim rückläufigen Prozeß in der Nähe einer bestimmten Ringstelle zufällig ein Wasser-Molekül dissoziieren und gleichzeitig diese Stelle (etwa durch Wiederaufgehen der abgesättigten Valenzen einer Doppelbindung) geeignet aktiviert sein müßte. Es ist daher anzunehmen, daß die Rückreaktion (Wiedereinbau von H-Atom und OH-Gruppe) erst bei sehr hohen Wasserdampfdrücken (u. U. Wasserdrucken oberhalb des Sättigungsdruckes) merklich einsetzt, die beispielsweise für Trocknungsvorgänge nicht interessieren.

Bei einer bei 239° C aufgenommenen Druck-Zeit-Kurve (Abb. 5) wurde von etwa 1‰ thermischer Wasserdampfabspaltung (im Trocknungsendstadium) ab eine merkliche Verminderung der Zerfallsgeschwindigkeit beobachtet. Da (vgl. oben) bei 0,18‰ Wasserabgabe bereits alle Zellulosemoleküle defekt sind, so bedeutet dies, daß die Zerfallsgeschwindigkeit erst nach der Beschädigung aller Zellulosemolekeln kleiner wird.[5])

Läßt man dies auch für niedrigere Temperaturen gelten und extrapoliert man die Geraden von Abb. 4 bis zu Raumtemperaturen, so ergibt sich eine Vakuumbeständigkeit des Papieres von mehreren tausend Jahren bei Raumtemperatur. Dieser Zeitraum wird naturgemäß durch den Einfluß des Luftsauerstoffs herabgesetzt. Als Zeitpunkt des Zerfallsbeginns muß im allgemeinen die Beendigung des lebenden Zustandes der Pflanzenzelle angenommen werden, aus der die das Papier bildende Zellulose stammt.

Die Entwicklung eingehender theoretischer Vorstellungen über die Reaktionskinetik des thermischen Zerfalls organischer Molekeln, insbesondere von Kettenmolekeln, geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Hierzu sei auf das entsprechende Schrifttum verwiesen, z. B. (5) und (6).

Die Beobachtung von gasförmigen Zerfallsprodukten im Vakuum, insbesondere die Messung ihrer Entstehungsgeschwindigkeit, dürfte auch bei Untersuchungen anderer technischer Baustoffe von Nutzen sein im Zusammenhang mit ihrer thermischen Stabilität, ihrer Alterungsbeständigkeit, ihrer Reaktionsweise mit anderen Stoffen (Korrosionserscheinungen), aber auch mit gewissen physikalischen Eigenschaften wie Wasseraufnahme, Isolationsvermögen, elektrischer Spannungsfestigkeit, z. B. bei entsprechenden Untersuchungen an Isolierölen oder etwa Kunststoffen wie Styroflex. Über manometrische Beobachtungen von Zerfallsreaktionen höherer Kohlenwasserstoffe berichten beispielsweise Jost und Mitarbeiter (4).

Folgerungen für die Trocknungstechnik

Da nach diesen Ergebnissen bei den üblichen Trocknungstemperaturen von etwa 100 bis 130° C auch bei weitestgehender Trocknung mit der Anwesenheit von Wasserdampf im Trockenkessel infolge der beschriebenen Zerfallserscheinungen gerechnet werden muß, ist die Feststellung von Wasserdampf kein Indikator für unvollständige

[4]) Dieser Überlegung liegt allerdings die Annahme einer gleichmäßigen Beteiligung aller Molekülketten beim Entstehungsprozeß der Zerfallsprodukte zugrunde. Eine andere Möglichkeit würde darin bestehen, daß ein einmal beschädigtes Molekül bevorzugt am weiteren Zerfall teilnimmt und beispielsweise Wasser in steigendem Maße abgibt, u. U. bis zu seiner völligen Zerstörung. Abgesehen davon, daß die so verlaufenden strukturellen Veränderungen vermutlich auf den gleichen Effekt hinsichtlich der technischen Brauchbarkeit des Papieres im Zusammenhang mit der Menge des thermisch abgespaltenen Wassers hinauslaufen, deutet die Abnahme der Zerfallsgeschwindigkeit (vgl. unten) auf die zuerst gemachte Annahme einer gleichmäßigen Beteiligung aller Ketten am Zerfall hin.

Es muß ferner damit gerechnet werden, daß abgespaltene Wassermolekeln nicht nur als Dampf in Erscheinung treten, sondern auch teilweise nach ihrer Abspaltung sofort vom Zellulosekörper absorbiert werden, so daß die oben angegebenen Beträge für die thermisch abgespaltene Menge Mindestbeträge sind. Dies würde unter der obigen Annahme einer gleichmäßigen Zerfallsbeteiligung aller Ketten bedeuten, daß entweder weit mehr als der oben errechnete Betrag von 5% der Zelluloseketten ohne wesentliche Beeinträchtigung der technischen Brauchbarkeit des Papieres angegriffen werden können oder daß der oben zugrunde gelegte Wert von 1000000 für das Molekulargewicht der Zellulose zu hoch veranschlagt worden ist.

[5]) Auch hier würde sich bei teilweiser Absorption von thermisch abgespaltenem Wasser am Zellulosekörper ein höherer Grenzbetrag als 1‰ ergeben, oberhalb dessen sich eine Verminderung der Spaltgeschwindigkeit bemerkbar macht; im übrigen vgl. die Bemerkungen Fußnote 4.

Trocknung. Technisch kann der Trockenprozeß als beendet angesehen werden, wenn bei geschlossenem Trockenkessel der Druckanstieg der thermischen Zerfallsgeschwindigkeit bei der betreffenden Temperatur entspricht. Von diesem Zeitpunkt ab hat das Weiterheizen des evakuierten Kessels nur eine zwangsläufige fortschreitende Schädigung des Papiers zur Folge, da die in diesem Trocknungsstadium abgepumpten Gase und Dämpfe im wesentlichen thermische Zerfallsprodukte sind.

Neben der erwähnten absoluten Messung des Druckanstiegs ergibt sich als weiteres Kriterium für den technischen Endzustand der Trocknung der Wert des Partialdruckverhältnisses des Wasserdampfes zu den übrigen Zerfallsgasen. Da die Anzeigewerte einiger vakuummetrischen Geräte vom Molekulargewicht, d. h. auch der Zusammensetzung des gemessenen Gases abhängen (7), kann durch laufende Messung mit einem derartigen, entsprechend auf die Zusammensetzung H_2O—CO_2—CO geeichten Instrument ebenfalls die Beendigung des Trocknungsvorganges angezeigt werden. Voraussetzung für ein derartiges Verfahren sind naturgemäß ausreichende Vakuumdichtigkeit und Sauberkeit des Trockenkessels.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen insbesondere, daß eine „restlose Entgasung und Entfeuchtung" von Papier auch bei Hochvakuumtrocknung, im Gegensatz zu einer mitunter im entsprechenden Fachschrifttum anzutreffenden Auffassung (8), nicht möglich ist, da eine mit Trockentemperatur und Trockenzeit wachsende Schädigung des Papieres unvermeidlich mit dem Trocknungsprozeß verbunden ist.

Zusammenfassung

Experimentelle Untersuchungen ergaben, daß die Zerfallsreaktion von Papier im Vakuum durch die Entstehung von drei gasförmigen Zersetzungsprodukten: Wasserdampf, Kohlensäure und Kohlenmonoxyd gekennzeichnet ist. Die Zersetzungsreaktion verläuft über einen größeren Temperaturbereich (Untersuchungen von 70° bis 250° C) verhältnismäßig gleichartig. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst exponentiell mit dem negativen, reziproken Wert der absoluten Temperatur. Das logarithmische Temperaturinkrement der Zerfallsreaktion beträgt 2,6/10° C bei den üblichen Trocknungstemperaturen. Das Verhältnis der beim Zerfall entstehenden Volumenanteile (Molzahlen) beträgt etwa $H_2O:CO_2:CO = 54:29:17$. Bei 130° C, der hinsichtlich der Trocknung von technischen Papieren wichtigen Temperatur, beträgt der absolute Wert der Entstehungsgeschwindigkeit von Wasserdampf infolge des thermischen Zerfalles 0,001‰ je Stunde. Unter Zugrundelegung eines Molekulargewichtes der Zellulose von 1000000 bedeutet dies, daß bei der genannten Temperatur nach 10stündiger Trocknung bereits etwa jedes 18. Zellulosemolekül auch ohne die beschleunigende Wirkung von Sauerstoff eine Fehlstelle aufweist. Auf verschiedene trockentechnische Anwendungen der gewonnenen Ergebnisse wird hingewiesen.

Schrifttum

1) Über die Konstitution der Zellulose und die Feinstruktur ihres molekularen Aufbaues vergleiche: H. Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose. (Berlin 1932.) K. H. Meyer u. H. Mark, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940) Bd. 2, ferner O. Kratky; Angew. Chem. **53**, 153 (1940).

2) Die Wasseraufnahme von Papier im Zusammenhang mit dielektrischen Eigenschaften ist ausführlicher behandelt in der Arbeit des Verf. Frequenz **3**, Nr. 6, S. 165 und Nr. 7, S. 216 (1949).

3) Über die hochmolekularen Zerfallsprodukte, die bei der Vakuumdestillation der Zellulose auftreten, vergleiche Pictet u. Sarasin, Helv. Chim. Acta, **1**, 87 (1918).

4) W. Jost u. L. v. Müffling, Z. El. Chem. **47**, 766–773 (1941).

5) Polanyi u. Wigner, Z. Phys. Chem., Haber-Band **139**, 439 (1928), leiten theoretisch ab, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit unabhängig von der Bindungsstelle bei Kettenmolekülen (lineare Kette) ist.

6) Nach O. Schmidt, Z. phys. Chem. A **159**, 337 (1932) wirkt bei Kohlenwasserstoffen eine durch C—H-Sprengung entstandene Doppelbindung auf die folgende Bindung verstärkend, auf die übernächste schwächend (Krackprozeß). Ferner Z. Elektrochem. **43**, 853–858 (1937).

7) Vgl. z. B.: R. Jaeckel, Kleinste Drucke, ihre Messung und Erzeugung (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1950).

8) Hochhäusler, P., ETZ **72**, 357 (1951) sowie ETZ **72**, 281 (1951) sowie der Elektrotechniker **2**, 297 (1950) (Mitteilungen aus der Kondensatorenfabrik Lepper, Honnef/Rhein).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Die Viskosität von Kolophonium und Novolak von 0—160° C

Von H. J. Orthmann und K. Ueberreiter

Mit 2 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 2. 8. 1956)

I. Einleitung

Messungen der Viskosität glasigen Selens (1) ergaben, daß sich die $\log \eta - 1/T$-Kurve im Bereich der Einfriertemperatur wendet und unterhalb derselben einen vom Flüssigkeitszustand unterschiedlichen Verlauf nimmt. Die Vermutung liegt nahe, daß alle Gläser ein ähnliches Verhalten zeigen; deshalb wurden die Viskositäten der organischen Gläser Kolophonium und Novolak gemessen. Es ergab

sich in beiden Fällen der vom Selen her bekannte Verlauf der $\log \eta - 1/T$-Kurve. Er scheint also mit dem glasigen Erstarren im Zusammenhang zu stehen und deshalb allen glasbildenden Stoffen gemeinsam zu sein. Zur Deutung wird in dieser Arbeit die Vorstellung einer Lösung des Glases in seiner Flüssigkeit herangezogen.

II. Messungen

A. Methodik

Die Ausführung der Viskositätsmessung wurde schon beschrieben (1). Der große Temperaturbereich erforderte wiederum vier Absolutverfahren. Die Übereinstimmung der Werte in den von zwei Methoden überdeckten Temperaturbereichen galt als Beweis für die Richtigkeit der Ergebnisse.

Für die Messungen von $\log \eta > 14$ wurde ein Torsionsviskosimeter nach Hettwer (2) gewählt, für den Bereich $\log \eta < 15$ die Methode des gezogenen Stabes verwandt (3), während für Viskositäten von $\log \eta < 10$ ein Rotationsviskosimeter nach Umstätter (4) benutzt wurde. Für alle Werte von $\log \eta < 3$ wurde ein Vogel-Ossag-Viskosimeter eingesetzt. Die von ihm erhaltenen Werte der kinematischen Viskosität wurden mit Hilfe der Volumenmessungen in Poise umgerechnet.

B. Ergebnisse

a) Kolophonium

Das untersuchte Kolophonium war ein handelsübliches Produkt. Die gemessenen Viskositäten im Bereich von 3–141° C sind in der Tab. 1 eingetragen und als Kurve in der Abb. 1 dargestellt. Die bei höheren Temperaturen im Vogel-Ossag-Viskosimeter erhaltenen kinematischen Viskositäten wurden mit Hilfe der zu höheren Temperaturen graphisch extrapolierten spezifischen Volumina in Poise umgerechnet. Die in Tab. 3 zusammengestellten spezifischen Volumina wurden dilatometrisch bestimmt.

Die Viskosität von Kolophonium ist nur selten gemessen worden, so daß nur wenige Vergleichswerte anderer Autoren zur Verfügung stehen. So maßen Parks, Spaght und Barton (5) die Viskosität von zwei verschiedenen Kolophoniumsorten und von reiner Abietinsäure im Bereich von 28–135° C. Ihre Werte liegen bei mittleren Temperaturen durchweg niedriger als die von uns bestimmten. Das ist verständlich, denn verschiedene Proben von Kolophonium als einem Naturprodukt stimmen nie miteinander überein.

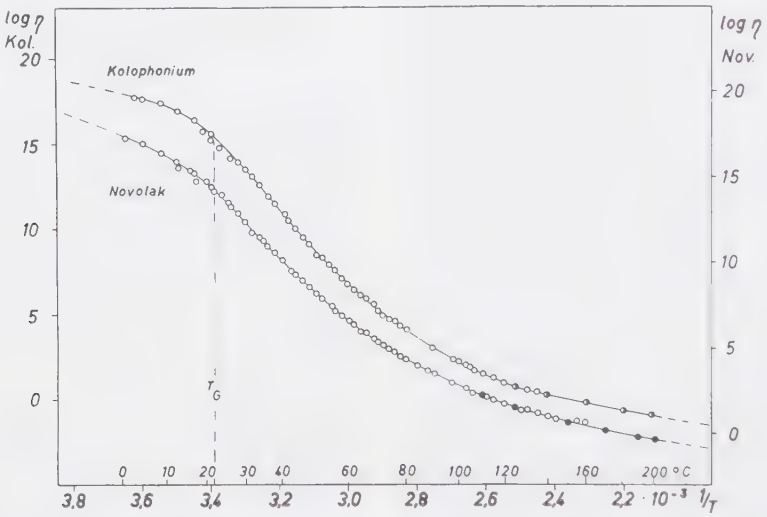


Abb. 1. Viskositäts-Temperaturkurve von Kolophonium und Novolak.
—: Kolophonium Messungen von Nash (6); —: Novolak Messungen von Jones (7).

Je nach den Gewinnungsmethoden und der Vorbehandlung schwankt die Viskosität des Erzeugnisses. Das zeigen deutlich die eingehenden Untersuchungen von Nash (6). Er maß eine große Anzahl verschieden vorbehandelter Proben im Bereich von 125–200° C. Unter seinen Proben weist eine bei 125° C einen der unsrigen sehr naheliegenden Wert auf, und oberhalb 140° C setzt ihre Meßkurve die unsrige fort. Sie ist deshalb mit in Tab. 1 und Abb. 1 aufgeführt.

b) Novolak

Der Novolak war ein unfraktioniertes Kondensat mit einer Fließtemperatur von 75° C. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzoesäure ergab ein Molekulargewicht von $M = 370$.

Tabelle 1

Die Viskosität von Kolophonium

t° C	$1/T$ °K	η Poise	log η	log η nach
3	$3{,}623 \cdot 10^{-3}$	$5{,}53 \cdot 10^{17}$	17,75	
9	3,564	2,52	17,4	
13	3,497	$8{,}91 \cdot 10^{16}$	16,95	
17	3,448	2,52	16,4	
19	3,425	$5{,}01 \cdot 10^{15}$	15,7	
21	3,401	1,79	15,25	
23	3,378	$5{,}53 \cdot 10^{14}$	14,75	
26	3,344	1,26	14,1	
28	3,322	$7{,}95 \cdot 10^{13}$	13,9	
30	3,300	3,16	13,5	
32	3,279	1,12	13,05	
34	3,257	$5{,}01 \cdot 10^{12}$	12,6	
36	3,236	$7{,}95 \cdot 10^{11}$	11,9	
38	3,215	2,82	11,45	
41	3,185	$7{,}95 \cdot 10^{10}$	10,9	
42	3,175	3,16	10,5	
44	3,155	1,00	10,0	
46	3,135	$3{,}16 \cdot 10^{9}$	9,5	
48	3,115	1,26	9,1	
50	3,096	$3{,}16 \cdot 10^{8}$	8,5	
52	3,077	2,0	8,3	
54	3,058	$7{,}95 \cdot 10^{7}$	7,9	
56	3,040	3,98	7,6	
58	3,021	1,26	7,1	
60	3,003	$6{,}31 \cdot 10^{6}$	6,8	
62	2,985	2,52	6,4	
64	2,967	1,26	6,1	
66	2,950	$7{,}95 \cdot 10^{5}$	5,9	
68	2,924	3,98	5,6	
70	$2{,}915 \cdot 10^{-3}$	$1{,}59 \cdot 10^{5}$	5,2	
72	2,899	$7{,}95 \cdot 10^{4}$	4,9	
74	2,882	5,01	4,7	
76	2,856	3,98	4,6	
78	2,849	2,00	4,3	
80	2,833	1,26	4,1	
90	2,855	$1{,}00 \cdot 10^{3}$	3,0	
98	2,695	$2{,}24 \cdot 10^{2}$	2,35	
100	2,681	1,77	2,25	
103	2,660	1,00	2,0	
105	2,646	$7{,}94 \cdot 10^{1}$	1,9	
107	2,632	5,01	1,7	
110	2,611	3,55	1,55	
115	2,577	1,78	1,25	
120	2,545	1,00	1,00	
125	2,513	$6{,}31 \cdot 10^{0}$	0,8	0,85 (6)
130	2,481	3,98	0,6	
135	2,451	2,82	0,45	
140	2,421	—	—	0,34 (6)
141	2,415	2,00	0,3	
160	2,309	—	—	0,81—1 (6)
180	2,208	—	—	0,41—1 (6)
200	2,114	—	—	0,10—1 (6)

Tabelle 2

Die Viskosität von Novolak

t C	$1/T$ °K	η Poise	log η	log η nach
1	$3{,}650 \cdot 10.^{3}$	$2{,}51 \cdot 10^{17}$	17,4	
9	3,546	$2{,}82 \cdot 10^{16}$	16,45	
13	3,497	$3{,}16 \cdot 10^{15}$	15,5	
16	3,46	2,51	15,4	
17	3,448	$6{,}31 \cdot 10^{14}$	14,8	
20	3,413	6,31	14,8	
22	3,390	1,59	14,2	
24	3,367	1,00	14,0	
26	3,344	$2{,}00 \cdot 10^{13}$	13,3	
28	3,322	$7{,}94 \cdot 10^{12}$	12,9	
30	3,300	2,51	12,4	
32	3,279	$6{,}31 \cdot 10^{11}$	11,8	
34	3,257	3,16	11,5	
36	3,236	1,00	11,0	
38	3,215	$3{,}98 \cdot 10^{11}$	10,6	
40	3,195	1,41	10,15	
42	3,175	$5{,}01 \cdot 10^{6}$	9,7	
44	3,155	2,00	9,3	
46	3,135	1,00	9,0	
48	3,115	$3{,}98 \cdot 10^{8}$	8,6	
50	3,096	1,58	8,2	
52	3,077	$7{,}94 \cdot 10^{7}$	7,9	
54	3,058	3,16	7,5	
56	3,040	1,59	7,2	
58	3,021	$7{,}94 \cdot 10^{6}$	6,9	6,7 (9)
60	3,003	3,98	6,6	7,0 (8)
62	2,985	2,51	6,4	
64	2,967	1,00	6,0	5,8 (9)
66	2,950	$7{,}94 \cdot 10^{5}$	5,9	
68	2,924	3,98	5,6	
70	$2{,}915 \cdot 10^{-3}$	$2{,}51 \cdot 10^{5}$	5,4	5,8 (8)
74	2,882	1,00	5,0	
76	2,865	$6{,}31 \cdot 10^{4}$	4,8	
78	2,849	3,16	4,5	
80	2,833	2,51	4,4	4,7 (8)
84	2,801	1,00	4,0	
88	2,770	$5{,}01 \cdot 10^{3}$	3,7	
103	2,660	$4{,}47 \cdot 10^{2}$	2,65	
106	2,639	2,51	2,4	
110	2,611	1,59	2,2	2,3 (7)
115	2,577	1,00	2,0	
120	2,545	$5{,}62 \cdot 10^{1}$	1,75	
125	2,513	3,55	1,55	1,5 (7)
130	2,481	2,51	1,4	
135	2,451	1,59	1,2	
140	2,421	1,12	1,05	
145	2,392	$8{,}91 \cdot 10^{0}$	0,95	
150	2,364	6,31	0,8	0,7 (7)
155	2,336	5,62	0,75	
160	2,309	4,47	0,65	
170	2,257	—	—	0,2 (7)
190	2,160	—	—	0,85—1 (7)
200	2,114	—	—	0,7—1 (7)

Die im Bereich von 1–160° C gemessenen Viskositäten sind in der Tab. 2 eingetragen, die log η — $1/T$-Kurve ist in der Abb. 1 eingezeichnet. Die zur Umrechnung der kinematischen Viskositäten gemessenen spezifischen Volumina des Novolaks sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Infolge der technischen Bedeutung des Novolaks ist seine Viskosität häufig bestimmt worden. Von den neueren Arbeiten sei vor allem auf die von Jones (7), Dienes (8) und Hartshorn (9) hingewiesen. Von ihnen definiert allein Jones (7) die untersuchten

Tabelle 3
Die spezifischen Volumina von Kolophonium und Novolak

t C	v_{sp} Kolophonium	v_{sp} Novolak
— 26	———	0,7880
— 20	———	0,7890
— 15	———	0,7897
— 10	———	0,7903
— 5	———	0,7910
— 1	0,9224	———
- 1	0,9224	———
0	———	0,7915
+ 4	0,9230	———
5	———	0,7920
9	0,9240	———
10	———	0,7930
15	0,9255	0,7935
20	———	0,7950
21	0,9263	———
23	0,9270	———
25	———	0,7965
25,5	0,9280	———
28	0,9295	———
30	———	0,7985
31	0,9310	———
35	0,9330	———
40	0,9350	0,8030
45	0,9380	———
50	———	0,8070
51	0,9410	———
60	———	0,8115
70	———	0,8155
80	———	0,8200
90	———	0,8240

Volumenausdehungskoeffizient α

	Kolophonium	Novolak
T_g	22—23° C	21° C
α_{glas}	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_{flüss.}$	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$

Proben chemisch genau. Der von ihm durchmessene Temperaturbereich beträgt etwa 110–250° C, die Molekulargewichte der fraktionierten Proben $M = 395$–867. Eine Probe mit dem Molekulargewicht $M = 471$ besitzt die gleichen Viskositäten wie unsere Substanz und schließt sich gut an die $\log \eta - 1/T$-Kurve bis zu 200° C an, wie die Abb. 1 zeigt. Obgleich das Molekulargewicht unserer Substanz nur 370 ist, besteht zwischen den beiden Ergebnissen kein Widerspruch; denn die Probe von Jones ist fraktioniert, während die unsrige ein unfraktioniertes Kondensat ist. Die Messungen von Dienes (8) und Hartshorn (9) liegen unterhalb 100° C. Dienes durchmißt im Parallelplattenplastometer ein Gebiet von 60–100° C, während sich Hartshorn auf den verhältnismäßig engen Bereich von 57–66° C beschränkt. Von ihren Messungen stimmen einige gut mit den unsrigen überein, sie sind deshalb in Tab. 2 mit angegeben.

III. A. Die Viskosität als Funktion des Volumens

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines glasig erstarrenden Stoffes im festen und flüssigen Zustand durch eine Gleichung ist vorerst noch nicht möglich. Sämtliche Betrachtungen, ob vom flüssigen oder festen Zustand ausgehend, gelten jeweils nur bis zur Einfriertemperatur und erfassen nicht beide Zustände. Auch der zunächst aussichtsreich erscheinende Versuch, die Viskosität als Funktion des Volumens darzustellen, führt nicht zum Ziele. Derartige Gleichungen wurden beispielsweise von Batschinsky (10), Andrade (11) und Vogel (12) aufgestellt. Sie gehen dabei von der Überlegung aus, daß ein platzwechselbedingtes Fließen ohne Fehlstellen nicht möglich und daher die Viskosität im wesentlichen eine Funktion des „freien Volumens" sei.

Trägt man im Falle des Kolophoniums und des Novolaks $\log \eta$ gegen das spezifische Volumen v_{sp} auf, so erhält man Hyperbeln, also keinen Wendepunkt. Bis zum Einfrierbereich aber läßt sich in guter Näherung $\log \eta$ als Funktion von v_{sp} darstellen. Man erhält für

$$\text{Kolophonium} \quad \log \eta = \frac{0{,}56}{v_{sp} - 0{,}900} - 6{,}00$$

und für

$$\text{Novolak} \quad \log \eta = \frac{0{,}37}{v_{sp} - 0{,}775} - 4{,}40.$$

III. B. Zunahme der Viskosität bei der Lösung von Glas in seiner Flüssigkeit

Bekanntlich läßt sich die Viskosität η bei der Behandlung als Platzwechselmechanismus durch die Beziehung

$$\log \eta = A + \frac{E}{2{,}3\ RT} \qquad [1]$$

A = Konstante, E = Fließenergie.

mit der Fließenergie

$$E = 2{,}3\ R\ d \log \eta / d\ (1/T) \qquad [2]$$

beschreiben. Bei normalen Flüssigkeiten ist die Kurve $\log \eta - 1/T$ tatsächlich eine Gerade, also $d \log \eta / d\ (1/T)$ und damit E konstant.

Der nicht geradlinige Verlauf der Kurve in Abb. 1 soll aus der Betrachtung der Umwandlung der unterkühlten Flüssigkeit in ein Glas im Einfrierbereich gedeutet werden.

Die Voraussetzung für die Anwendung der Formel [1] ist die Gleichheit aller Teilchen der Flüssigkeit in bezug auf ihre Fließaktivierung E_{fl}. Das wird bei normalen Flüssigkeiten für alle Partikeln gelten, bei assoziierten für diejenigen, welche nicht assoziiert sind. Beim Glas wird es wieder für alle Partikel gelten, weil nun das Assoziat unendlich groß, deshalb die Wechselwirkung aller Teilchen und damit die Fließenergie E_{gl} wieder gleich groß wird. Im Umwandlungsbereich zum Glas nimmt die Assoziation stark zu. Man kann deshalb das Einfriergebiet als eine Lösung von Glas in seiner Flüssigkeit auffassen.

Die Viskositätsfunktion ist daher in die drei Zustandsbereiche: der nicht assoziierten Flüssigkeit, des Glases und der „Glaslösung", zu unterteilen. In der letzteren sind „Glasmoleküle" in den noch vorhandenen Flüssigkeitsmolekülen gelöst. Der experimentelle Beweis für diese Anschauung wird in dieser Arbeit darin gesehen, daß in den Gebieten der reinen Phase, Glas oder Flüssigkeit, die $\log \eta - 1/T$-Kurve geradlinig nach (1) verläuft. Das zeigt die Betrachtung der Kurven in Abb. 1, welche ein Konvergieren der Kurven in Geraden an den beiden Randgebieten aufweist.

Unter Zugrundelegung dieser Auffassung kann man den Anteil von Glas, welcher in der Schmelze gelöst ist, aus den η-Kurven berechnen. Hierzu ist eine Beziehung über die Viskosität einer Mischung von zwei sich ineinander lösenden Flüssigkeiten nötig, die erstmals von Arrhenius (13) angegeben wurde:

$$\log \eta_m = \gamma_1 \log \eta_1 + \gamma_2 \log \eta_2. \qquad [3]$$

Sie darf in dieser einfachen Form angewandt werden, da die Lösung gleichartiger Glas- und Flüssigkeitsmoleküle ineinander eine praktisch athermische Mischung darstellt. Es braucht deshalb das für das Auftreten von Mischungswärmen notwendige Korrekturglied (14) nicht berücksichtigt zu werden. Setzt man in [3] die mit dem Index der reinen Phasen Glas (gl) und Flüssigkeit (fl) versehene Gleichung [1] ein, so erhält man

$$\log \eta_m = \gamma_{fl}\,(A_{fl} + E_{fl}/(2{,}3\ RT)) + \\ + \gamma_{gl}\,((A_{gl} + E_{gl}/(2{,}3\ RT)). \qquad [4]$$

Die Temperaturabhängigkeit der Molprozente an Molekülen Lösungsmittel der Flüssigkeit ergibt sich mit $\gamma_{gl} = (1 - \gamma_{fl})$ zu

$$\gamma_{fl} = \frac{\log \eta_m - (A_{gl} + E_{gl}/(2{,}3\ RT))}{(A_{fl} - A_{gl}) + (E_{fl} - E_{gl})/(2{,}3\ RT)}. \qquad [5]$$

In dem in dieser Arbeit diskutierten Viskositätsbereich im Gebiet von 0–200° C werden die beiden Grenzzustände Glas und wenig assoziierte Flüssigkeit soeben erreicht, da die $\log \eta - 1/T$-Kurve an den Grenzen angenähert linear zu verlaufen beginnt. Für die Rechnung werden daher die Gleichungen der reinen Zustände [1] durch die Grenztangenten an die Randwerte der Meßkurve angenähert.

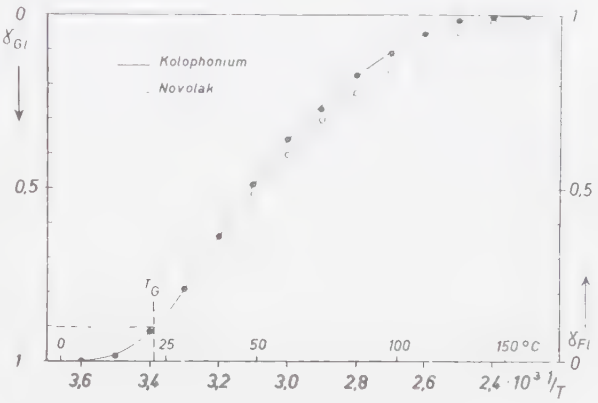


Abb. 2. Zusammensetzung eines erstarrenden Glases. γ_{fl}: Anteil des Glases. γ_{gl}: Anteil der Flüssigkeit.

a) Kolophonium

Aus den linear extrapolierten Grenzwerten erhält man für den flüssigen Zustand

$$A_{fl} = -8{,}24 \qquad E_{fl} = 15800 \text{ cal},$$

für den glasigen Zustand

$$A_{gl} = -0{,}3 \qquad E_{gl} = 22850 \text{ cal}.$$

Die Fließenergie im glasigen Zustand ist also um

$$E_{gl} - E_{fl} = 7050 \text{ cal}$$

höher als im flüssigen. Der Anteil γ_{fl} der flüssigen Phase des Kolophoniums im Übergangsgebiet „Lösung von Glas in seiner Flüssigkeit" ergibt sich aus Gleichung [5] zu

$$\gamma_{flK} = \frac{\log \eta_m - (5 \cdot 10^3\ 1/T - 0{,}3)}{-7{,}94 - 1{,}541 \cdot 10^3\ 1/T}. \qquad [6]$$

Die auf diese Weise errechnete γ_{flK}-Wertekurve ist in der Abb. 2 aufgetragen.

b) Novolak

Für den Novolak erhält man in gleicher Weise für den flüssigen Zustand

$$A_{fl} = -7{,}90 \qquad E_{fl} = 16450 \text{ cal},$$

für den glasigen

$$A_{gl} = -12{,}50 \qquad E_{gl} = 37500 \text{ cal}.$$

Die Fließenergie der „glasigen" Moleküle überschreitet also denjenigen der „flüssigen" um

$$E_{gl} - E_{fl} = 21050 \text{ cal}.$$

Die Gleichung für den Anteil γ_{fl} der Lösungsmittelmoleküle in der unterkühlten Novolakschmelze lautet dann

$$\gamma_{fl\,N} = \frac{\log \eta_m - (8{,}2 \cdot 10^3\, 1/T - 12{,}50)}{+\,4{,}60 - 4{,}61 \cdot 10^3\, 1/T}. \qquad [7]$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte sind ebenfalls in der Abb. 2 aufgetragen. Man erkennt aus der Abb. 2, daß die γ_{fl}-Kurven des Kolophoniums und des Novolaks fast gleich sind, wie es aus der Ähnlichkeit der Viskositätskurven auch zu erwarten ist. Bei der volumetrisch bestimmten Einfriertemperatur beträgt der Anteil der Flüssigkeitsmoleküle nur noch 10%.

Zusammenfassung

Die Viskosität von Kolophonium und von Novolak wurde im Bereich von 0–160° C gemessen. Die $\log \eta$ — $1/T$-Kurven haben den gleichen Verlauf wie die des Selens, d. h. einen Wendepunkt im Einfrierbereich.

Oberhalb desselben ist die Viskosität als Funktion des spezifischen Volumens durch die Gleichungen

Kolophonium: $\log \eta = 0{,}56/(v_{sp} - 0{,}900) - 6{,}00$

Novolak: $\log \eta = 0{,}37/(v_{sp} - 0{,}775) - 4{,}40$

darstellbar.

Der steile Anstieg der Viskositätskurve und ihr Wendepunkt im Einfrierbereich wird als Folge des Überganges vom Flüssigkeits- zum Glaszustand angesehen. Im Glaszustand ist die Fließenergie größer als in der Flüssigkeit. Die unterkühlte und einfrierende Flüssigkeit wird als Lösung von Glas in Flüssigkeitsmolekülen betrachtet. Der Anteil des Glases, welcher in der Flüssigkeit gelöst ist, läßt sich aus der Mischungsviskosität der Viskositäten des reinen glasigen und flüssigen Zustandes berechnen. Bei der Einfriertemperatur sind nur noch etwa 10% Flüssigkeitsmoleküle vorhanden.

Schrifttum

1) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **123**, 84 (1951).
2) Hettwer, F., Akad. Wiss. Wien **134**, IIa, 51 (1925).
3) Jenckel, E., Z. Elektrochem. und Angew. Chem. **43**, 796 (1937).
4) Umstätter, H., Kolloid-Z. **145** (1956).
5) Parks, G. S., M. E. Spaght und L. E. Barton, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **7**, 115 (1935).
6) Nash, H. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **24**, 177 (1932).
7) Jones, T. T., J. Appl. Chem. (London) **2**, 134 (1952).
8) Dienes, G. J., J. Coll. Sci. **4**, 257 (1949).
9) Hartshorn, L., N. J. L. Megson, E. Rushton, Proc. Phys. Soc. **52**, 796, 817 (1940).
10) Batschinsky, A., Z. Phys. Chem. A **84**, 643 (1913).
11) Andrade, E. N. Da. C., Endeavour **13**, 117 (1954).
12) Vogel, H., Phys. Z. **22**, 645 (1921).
13) Arrhenius, S., Z. Phys. Chem. **1**, 287 (1887).
14) Eucken, A., Chem. Phys. II, **2**, 1109 (Lpz.1944).

From the Physical Chemistry Laboratory, Department of Fisheries, University of Kyoto, Maizuru (Japan)

Diffusion-Controlled Stress-Relaxation in Polymers, I

By Akira Kishimoto and Hiroshi Fujita

With 11 figures

(Received June 9, 1956)

Introduction

In a previous paper (1), it was shown that the length of the cooling period after heat-treatment has a pronounced influence upon the initial stress as well as the subsequent stress-relaxation behavior of undrawn Amilan (6-Nylon) monofilaments and that this effect can be attributed to the sorption of water vapor from surrounding air during the course of cooling. To obtain more information about the effect of water vapor upon the mechanical behavior of polymers, a chemical relaxation study was made on Amilan and polyvinyl alcohol films by making use of a similar technique as adopted in our previous study on polyvinyl formal (2). The results obtained are presented in this paper.

When water vapor diffuses into a polymeric solid, the solid is generally softened as a result of either a plasticizing effect of the penetrant or the scission of water-sensitive bonds such as hydrogen bonds or both. This softening may be followed quantitatively by keeping the solid at constant extension during the process and observing simultaneously the decay of stress produced as a function of time. Whatever mechanism may be involved, this stress-relaxation process is diffusion-controlled, and may be used to obtain information about what happens in the structure of a given solid when exposed to wet air, if the action of water on substances composing the solid has been known on the microscopic level. The study of this problem can most effectively be made by applying the method which is referred to as the "chemical relaxation technique".

The chemical relaxation technique has recently been used with remarkable success to investigate the oxidation of hydrocarbon rubbers (3–5), polysulfide rubbers (6–8), and polydimethylsiloxane elastomers (9), the

action of stress-reducing reagents on wool keratin (10–12) and hair (13), and the effect of water solution of dimethylformamide on Dinitrile A fibers (14). When this technique is applied to a given system, it is usually assumed that the relaxation of stress is produced either by interchanges of crosslinks or by scissions of crosslinks involved in the system, and that any physical process such as molecular rearrangement may be neglected. However, when we treat with this technique such a case as concerned in this work, i. e., the case in which water vapor diffuses into a polymer, the plasticizing effect which makes the configurational changes of the polymer chains easy should not be ignored in comparison with the scission of water-sensitive interchain-bondings, such as hydrogen bonds.

Recent work (15) on the diffusion of low molecular weight substances into polymeric solids has demonstrated two different types of diffusion behavior: (i) diffusion with a diffusion coefficient dependent on concentration only, and (ii) diffusion with a diffusion coefficient dependent both on concentration and time. It is expected that these differences in diffusion type manifest themselves in diffusion-controlled mechanical properties of polymers. Amilan and polyvinyl alcohol were chosen as the samples of the present study, because the former falls in the polymers showing the type (i), and the latter in the polymers showing the type (ii). Moreover, these polymers are suitable for the study herein concerned, because their molecular chains are intercrosslinked mainly with hydrogen bonds – one of the most typical water-sensitive bonds.

Theory

Consider a polymer film with thickness $2X$ immersed in a penetrant (water in the present study) vapor whose concentration is kept at a constant value, C_0', for the entire run. If the film surface is large enough to justify the assumption that the flow of diffusion of the penetrant in the film is unidimensional in the direction of its thickness, the sorption kinetics may be described in terms of the Fick diffusion equation of the form:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial C}{\partial x}\right), \qquad [1]$$

where C is the penetrant concentration in the film, x is the space coordinate taken in the direction of diffusion, t is the time, and D is the diffusion coefficient. The surfaces of the film are represented by $x = \pm X$.

The initial condition for C is that the polymer film contains no penetrant vapor at the beginning – namely,

$$C(x,0) = 0 \quad (-X < x < X). \qquad [2]$$

The boundary condition for C is that the penetrant concentration at each surface of the film attains instantaneously its equilibrium value. Thus

$$C(X,t) = C(-X,t) = C_0 = \gamma C_0'(t > 0), \qquad [3]$$

where γ is the partition parameter for the distribution of the vapor between the two phases at the surfaces of the film.

In general, the diffusion coefficient for polymer-small molecule systems is dependent on concentration (16–18). With D dependent on C, solution of Eq. [1] subject to the conditions [2] and [3] cannot be obtained analytically. Although one of the present authors has succeeded in obtaining formal exact solutions of a unidimensional diffusion in a semi-infinite medium in which the diffusion coefficient is dependent strongly on concentration (19–21), those solutions are so complicated that they are of no use for most practical purposes, and even more so for the purpose of the present study which is concerned with the diffusion in a film with finite thickness. For these reasons, it is assumed in the subsequent considerations that the diffusion coefficient D is independent of concentration C. Under this assumption, the analytic solution of Eq. [1] subject to Eqs. [2] and [3] may be obtained, by referring to a suitable textbook on heat conduction (22), as follows:

$$C = C_0\left[1 - 2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{\alpha_n}\,e^{-\frac{\alpha_n^2 Dt}{X^2}}\cos\left(\frac{\alpha_n x}{X}\right)\right], \qquad [4]$$

where

$$\alpha_n = \frac{1}{2}(2n+1)\pi.$$

When a substance of low molecular weight diffuses into a polymer network, two kinds of processes may occur; one is the penetration of small molecules between the interspace of polymer chains, and the other is the scission of the crosslinking points which are sensitive to the penetrant substance. The former process may expand the intermolecular spacing and thus make configurational rearrangement of the polymer chains easy. This may be called the plasticizing effect of the diffusing substance. The latter process occurs only in the case in which the given polymer contains crosslinks which react specifically with the penetrant molecules. In general, both processes act to make the network structure of the solid loosen. The relative degree of the

two effects may be different for different polymers and also dependent on conditions adopted in particular experiments. Usually, in applying the method of chemical relaxation to this kind of problem, it is assumed that the plasticizing effect is negligible and the scission of crosslinks is rate-determining for the structural loosening of a given solid. However, such an assumption must fail in cases where there is no direct evidence for the existence of penetrant-sensitive crosslinks in the system. No appropriate theory for dealing with chemical relaxation data for such cases is yet available. For this reason, we shall, in what follows, adopt the conventional assumption that loosening of the structure is caused only by scissions of penetrant-sensitive crosslinks. For the systems used in the experimental work described below, this assumption seems to be rather reasonable, because their molecular chains are known to be crosslinked primarily with hydrogen bonds which are specifically sensitive to water.

We denote by N the total number of crosslinks per unit volume of polymer which are to be broken until the solid reaches uniform penetrant distribution with concentration C_0, and by n the local concentration of crosslinks which have been broken until time t. As a first approximation, we then assume that the rate of scission of crosslinks, $\partial n/\partial t$, is proportional to the local concentration of penetrant, C, and the local concentration of crosslinks which are left unbroken under the given external penetrant concentration, $N - n$. Thus

$$\partial n/\partial t = kC\,(N - n), \qquad [5]$$

where k is a rate-constant for crosslink-scission. In general, N should be dependent on equilibrium penetrant concentration C_0. The initial condition for n is that no crosslinks are attacked anywhere in the solid at the beginning – namely,

$$n(x, 0) = 0 \quad (-X < x < X). \qquad [6]$$

The solution for n is obtained readily by substituting the solution for C (Eq. [4]) in Eq. [5] and integrating the resultant equation with the initial condition [6]. The result is

$$1 - (n/N) = \exp\left[-kC_0 t + \frac{2kC_0X^2}{D} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\alpha_n^3}\left(1 - e^{-\frac{\alpha_n^2 Dt}{X^2}}\right)\cos\left(\frac{\alpha_n x}{X}\right)\right]. \qquad [7]$$

This solution was previously given in reference (23) where the Katz-Kubu-Wakelin treatment (24) for a similar problem concerning a cylindrical fiber was extended to a plate-like solid. When the values of D and k are known, it is possible to calculate from Eq. [7] the local concentration of broken crosslinks, n, as a function of time t and position x, which, in turn, gives concrete information about the fashion in which the loosening of the structure proceeds with time when the solid is immersed in a penetrant vapor of concentration C_0'. Thus, our most fundamental problem is to find the values of D and k for a given polymer-low molecular weight substance pair under given experimental conditions.

For this purpose, the change of mechanical behavior accompanying the softening of the solid may be utilized most effectively, in accordance with the idea of the chemical relaxation method. To correlate the extent of scission of crosslinks with the over-all stress produced under a given external deformation, we assume that the decay of stress in the solid held at constant extension is directly proportional to the over-all number of broken crosslinks. Thus, if we denote the over-all stress at time t by $f(t)$, we may write

$$f(0) - f(t) = A \int_0^X n\,dx, \qquad [8]$$

where A is a proportionality constant. Since n approaches N as time goes to infinity, it follows from Eq. [8] that

$$f(0) - f(\infty) = A \int_0^X N\,dx. \qquad [9]$$

By combining Eqs. [8] and [9] there results

$$\Psi(t) = [f(t) - f(\infty)]/[f(0) - f(\infty)] = (1/X)\int_0^X [1 - (n/N)]\,dx. \qquad [10]$$

Substitution of Eq. [7] and integration leads to

$$\Psi(t) = e^{-kC_0 t}\,(1/X)\int_0^X \exp\left[\frac{2kC_0X^2}{D} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\alpha_n^3}\left(1 - e^{-\frac{\alpha_n^2 Dt}{X^2}}\right)\cos\left(\frac{\alpha_n x}{X}\right)\right]dx, \qquad [11]$$

which may be written

$$\ln \Psi(t) = -kC_0 t + \ln G(t), \qquad [12]$$

where $G(t)$ is given by

$$G(t) = (1/X)\int_0^X \exp\left[\frac{2kC_0X^2}{D} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\alpha_n^3}\left(1 - e^{-\frac{\alpha_n^2 Dt}{X^2}}\right)\cos\left(\frac{\alpha_n x}{X}\right)\right]dx. \qquad [13]$$

Equation [12] gives the "reduced" stress relaxation curve with D and k as parameters. For practical calculation of Eq. [12] it is convenient to compute $\ln \Psi(t)$ as a function of kC_0t with the nondimensional quantity $\varepsilon \equiv kC_0X^2/D$ as parameter. A graph showing $\ln \Psi(t)$ plotted against kC_0t for several values of ε is given in figure 4 of reference (23). It is found from that graph that when diffusion occurs extremely rapidly ($D = \infty$, hence $\varepsilon = 0$), the plot is a straight line with a slope of — 1. For finite values of D (strictly speaking, for non-zero ε) the curves show a retardation in the initial stage and gradually approach the limiting slope — 1 with increasing kC_0t. For large enough values of ε the curve does not approach this limiting slope within a reasonable interval of kC_0t, so that in such cases the stress-relaxation measurements have to be extended for long enough time to evaluate the asymptotic slope correctly.

The values of D and kC_0 may be obtained from this plot according to the procedures described below. Experimentally, the plot of $\ln \Psi(t)$ against time t may be determined. The value of kC_0 is found readily from its limiting slope for large enough t. The vertical displacement of the asymptotic linear part of the curve above the straight line drawn from the origin with a slope kC_0 yields $\ln G(\infty)$ according to Eq. [12]. It is shown from Eq. [13] that $G(\infty) = \sqrt{\frac{\pi}{2\varepsilon}}\, e^{\varepsilon/2}\, \Phi\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{2}}\right)$, where Φ is the error integral, so that the value of ε can be determined from the known $G(\infty)$ value, which, in turn, may be used to evaluate the required D with known values of kC_0 and X.

Equation [5] is integrated with respect to t to give

$$1 - (n/N) = \exp\left[-\int_0^t C\, dt\right], \qquad [14]$$

where condition [6] has been used to determine the integration constant. For small enough t the argument in the exponent on the right-side of Eq. [14] is so small that Eq. [14] may be expanded to give an approximate equation:

$$1 - (n/N) = 1 - k\int_0^t C\, dt. \qquad [15]$$

Substitution of Eq. [15] in Eq. [10] yields

$$\Psi(t) = (1/X)\int_0^X \left[1 - k\int_0^t C\, dt\right] dx, \qquad [16]$$

which may be written

$$\Psi(t) = 1 - kC_0\int_0^t (Q/Q_\infty)\, dt \qquad [17]$$

with

$$Q/Q_\infty = (1/X)\int_0^X (C/C_0)\, dx. \qquad [18]$$

Here Q is the total amount of penetrant absorbed in the solid at time t and Q_∞ is its equilibrium value attained after a sufficiently long interval of time. The ratio Q/Q_∞ may be determined experimentally with a sufficient accuracy. According to the theory of diffusion, it is shown that the weight change in the initial stage of either sorption or desorption, in the system with a diffusion coefficient dependent on concentration only, is represented by

$$Q/Q_\infty = K(t)^{\frac{1}{2}}/2X, \qquad [19]$$

where K is a constant relating to the diffusion coefficient. For D independent of concentration, K is given by

$$K = (4/\sqrt{\pi})\,(D)^{\frac{1}{2}}. \qquad [20]$$

Substituting Eq. [19] in Eq. [17], integrating, and using Eq. [20], there results

$$\Psi(t) = 1 - (4/3)\,(kC_0/\sqrt{\pi}\,X)\,(D)^{\frac{1}{2}}(t)^{\frac{3}{2}}, \qquad [21]$$

which may be rewritten in the form:

$$(1 - \Psi)^{\frac{2}{3}} = \alpha t, \qquad [22]$$

where

$$\alpha = \left[4kC_0(D)^{\frac{1}{2}}/3\sqrt{\pi}X\right]^{\frac{2}{3}}. \qquad [23]$$

Equation [22] indicates that the plot of $(1 - \Psi)^{\frac{2}{3}}$ against t is a straight line with a slope α for small t. From the slope the required diffusion coefficient D may be evaluated with known values of kC_0 and X. It is of considerable interest to check experimentally to what extent the D values obtained from these two methods agree with each other. When both D values were checked within practical accuracy, it may be regarded as an indication for the fact that the diffusion coefficient is independent of penetrant concentration. It is of interest to check further whether the D values determined in this way from mechanical relaxation data agree with the value determined directly from usual sorption experiments. The work presented in this paper was to a great extent devoted to examining these points experimentally.

Experimental

Materials

Amilan (6-Nylon) was furnished as a film from Toyo Rayon Company. It was stated to be of high purity. Since the film had been prepared by an extrusion pro-

cess followed by a cold drawing, they were probably not strain-free. In all experiments made in this work they were used as delivered. The density of the film was 1.149 g./ml. at 30° C. The intrinsic viscosity $[\eta]$ (in 100 ml./g.) in 50% aqueous solution of sulfuric acid at 30° C. was 0.66, from which, using Hoshino-Watanabe's equation (25):

$$[\eta] = 1.27 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.91},$$

a viscosity-average molecular weight $\bar{M}_v$ of 12,000 was obtained. The thickness of the sample film was 0.1 mm.

A sample of polyvinyl alcohol was supplied from the Institute for Chemical Research, Kyoto University. The powdered sample was purified according to the following procedure. The powder was soaked in 1% methanol solution of sodium hydroxide and allowed to stand overnight to remove residual acetyl groups in the polymer. The polymer was then dissolved in water at 90° C. and precipitated by adding methanol to the solution. The precipitated material was dried over a P_2O_5 in a desiccator at room temperature. The films used for experiments were cast from 5% aqueous solution of this purified polyvinyl alcohol on a glass plate and dried under reduced pressure at room temperature. The density of the film was 1.294 g./ml. at 30° C. The film thickness was about 0.2 mm. In actual use for experiments the film was cut in pieces of 60 mm. length and 5 mm. width. The intrinsic viscosity in water at 30° C. was 0.83 (100 ml./g.). The viscosity-average molecular weight, calculated using Sakurada-Chiba's equation (26):

$$[\eta] = 8.5 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.62}$$

was 66,000.

Sample films were stored over P_2O_5 in a desiccator for about one month before use, for both Amilan and polyvinyl alcohol.

Relaxation measurement

The apparatus used in the stress-relaxation measurements was essentially the same as that used in our previous work on undrawn Amilan monofilaments (1).

The sample film was fixed between the clamps and was allowed to stand at unstrained state for 8 hours at a temperature at which the relaxation experiment was to be carried out. The test chamber was made moisture-free during this period with a bulk of P_2O_5 placed therein. The film was then stretched quickly by a predetermined amount and fixed at constant elongation. The stress produced was allowed to decay until the rate of stress-relaxation became sufficiently small. After this, P_2O_5 was removed and the wet air was blown into the test chamber from a sealed bath in which the desired relative humidity had been settled using an aqueous sulfuric acid solution of appropriate concentration. An automatic humidity regulator devised by a modification of Lambrecht's polymeter was coupled with the driving unit for blowing wet air into the chamber, so that the blowing of wet air could be stopped when the relative humidity in the chamber exceeded the desired value. Equilibrium humidity was usually attained within 5 minutes after the wet air had been introduced. The subsequent decay of stress under the new atmosphere was observed for 2 days for Amilan, and 4 days for polyvinyl alcohol.

The relative humidity in the chamber was fixed at 40% R. H. in all stress-relaxation measurements and could be controlled to within $\pm$ 2% R. H. The temperatures studied were 15, 30, and 50° C., and were regulated to within $\pm$ 0.3° C. in each case.

Sorption measurements

Sorption and desorption measurements were carried out in an apparatus very similar to that of Prager and Long (27).

For sorption studies, polymer films were suspended from a quartz spring balance of a sensitivity of about 5.2 mg./mm. in an evacuated chamber. The water vapor was admitted to the desired pressure and the weight change of the film was then followed as a function of time. For desorption, the procedure was essentially the reverse of the above, that is, the film was equilibrated with water vapor and then the chamber was suddenly evacuated and the weight decrease was measured as a function of time. The entire sorption apparatus was contained in a water-bath which was thermostatted accurately. The measurements were carried out at 40% R. H. and 16.8° C. for both Amilan and polyvinyl alcohol.

Measurements were also made with this apparatus to determine the equilibrium isotherm of water in Amilan at 30° C. This experiment was undertaken to obtain data which serve to check the reliability of our relaxation chamber when used as a constant humidity chamber. Equilibrium sorption data on Amilan in the relaxation chamber were obtained as follows. About 1 g. Amilan sample was placed in a weighing bottle and dried over P_2O_5 in a desiccator until its weight became constant to within $\pm$ 0.5 mg. This process required about 10 days. The weighing bottle with the dry sample contained was then placed in the relaxation chamber, in which the relative humidity was controlled to a desired value with the humidity regulator described above. After sorption equilibrium had been reached, which usually required about 3 days, the bottle was sealed tightly, taken out of the chamber, and weighed.

Densities were measured pycnometrically at 30° C., using benzene as the medium for both Amilan and polyvinyl alcohol.

Results

Sorption data

Fig. 1 shows the water sorption isotherm data for Amilan at 30° C. The open circles are the results from the measurements with

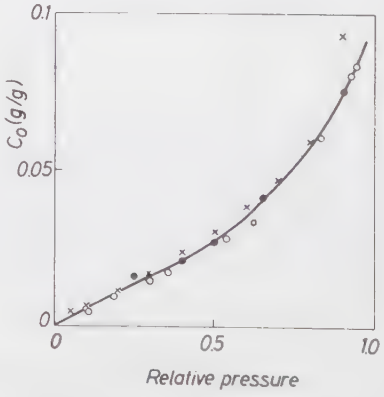


Fig. 1. Sorption isotherm of water in Amilan at 30° C. open circles, data obtained with quartz spring balances; solid circles, data obtained in the relaxation test chamber, crosses, data of Hoshino et al. for drawn heat-treated Amilan filaments

quartz spring balances. The solid circles are the values from the measurements in the relaxation chamber. Both data are seen to agree quite satisfactorily, demonstrating the fact that our relaxation chamber served as a good constant humidity chamber. In fig. 1 the data of Hoshino et al. (28) for drawn, heat-treated Amilan filaments are also shown with crosses, which are also in good agreement with our present data for Amilan films except at high relative humidities.

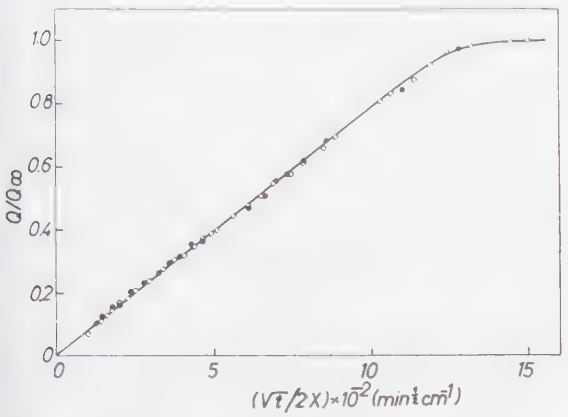


Fig. 2. Sorption of water into Amilan film; open circles, absorption, closed circles, desorption. $2X = 0.01$ cm., $C_0 = 0.021$ g./g., R. H. = 40%, Temp. = 16.8° C

Fig. 2 shows plots of Q/Q_∞, the ratio of the amount of water sorbed or desorbed at time t to that of equilibrium, as a function of $t^{\frac{1}{2}}/2X$ for sorption and desorption runs in Amilan at 16.8° C. and 40% R. H. It is seen that the slopes for both runs are linear for periods longer than the half-times and identical within experimental errors.

Fig. 3 shows a plot of Q/Q_∞ vs. $t^{\frac{1}{2}}/2X$ for sorption of water vapor into polyvinyl alcohol

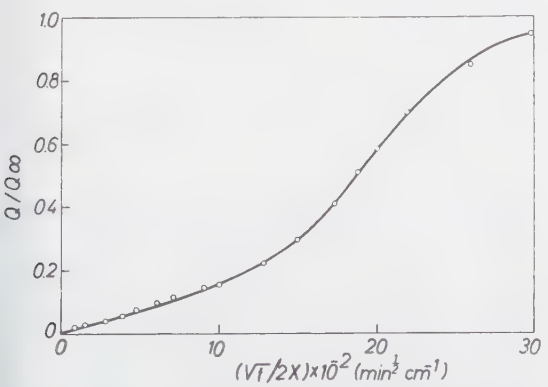


Fig. 3. Absorption of water into polyvinyl alcohol film. $2X = 0.02$ cm., $C_0 = 0.051$ g./g., R. H. = 40%, Temp. = 16.8° C

at 16.8° C. and 40% R. H. It is seen from the figure that the slope of the plot is not linear but increases with increasing time. Actually, the plot is very similar to those for sorption and desorption of organic vapors into polyvinyl acetate (29) studied below its second-order transition. The equilibrium concentration of water in the film is 5.1×10^{-2} g./g. at a relative humidity of 40%. This value agrees with that reported by Yano (30) and by Tadokoro et al. (31) in their studies of equilibrium sorption isotherm on polyvinyl alcohol.

Relaxation data

Amilan – fig. 4 shows a family of experimental relaxation curves for Amilan at 50° C. as a function of elongation. Here the stress is plotted against the time on a logarithmic scale. The arrow shows the time of introduction of 40% R. H. air into the relaxation chamber. The relaxation behavior for periods before the wet air is introduced is essentially the same as that observed for multifilament yarns of Amilan (1), and is not discussed further in the present paper. Stress values after the introduction of wet air have to be corrected for the progressive expansion of the cross-sectional area of the film caused as diffusion proceeds. However, since the water-uptake is only about 0.02 g. per unit gram of Amilan film at 40% R. H., the increase in the cross-sectional area is as small as about 2%, if the swelling of the film takes place only in the direction of its thickness. For this reason, correction for the change in cross-sectional area was neglected. Fig. 4 shows clearly that the stress decay becomes suddenly fast as soon as the film is exposed to wet air, and approaches a new equilibrium as time goes on. There is no doubt that this new relaxation process is a consequence of the softening of the film caused by penetration of water into it, and may be interpreted in terms of the theory described in foregoing lines. Fig. 5 shows this "chemical" relaxation process in terms of $\log \Psi$ plotted against time, in accordance with Eq. [12]. Zero-time in this plot was taken at the time of introduction of wet air. The family of curves in fig. 5 is of the shape which can be predicted from the theory of diffusion-controlled stress-relaxation described above. The limiting slopes of these curves at large t increase with decreasing elongation; and this trend was observed for all temperatures herein investigated. Plots of $\log \Psi$ against time for different

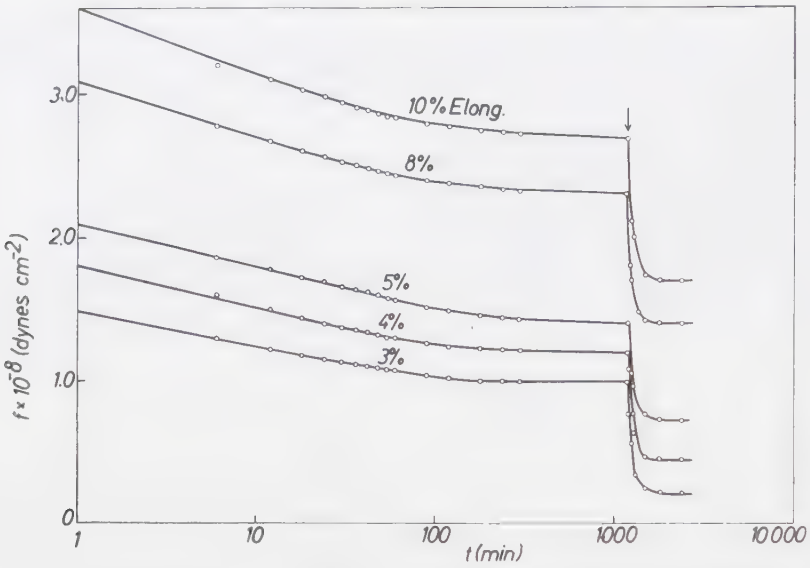


Fig. 4. Stress-relaxation in Amilan film at 50° C. as a function of elongation. The arrow shows the time of introduction of 40% R. H. air in the test chamber.

temperatures at a fixed elongation have a similar shape as those in fig. 5. In this case, the limiting slope at large t increases with

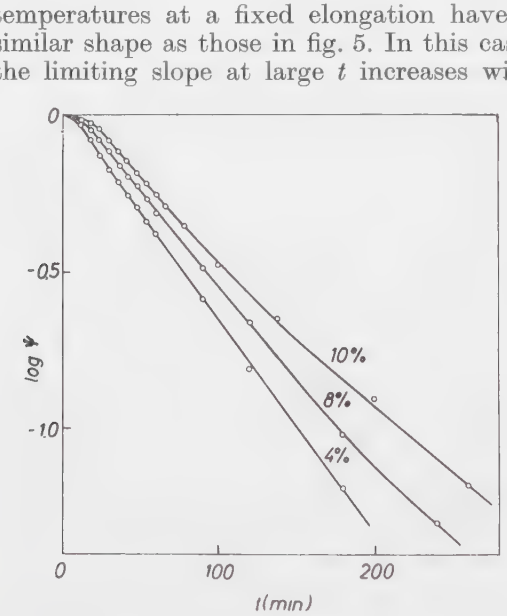


Fig. 5. Logarithm of reduced stress Ψ against time for Amilan at 50° C. as a function of elongation

increasing temperature. In fig. 6, $(1 - \Psi)^{\frac{2}{3}}$ is plotted against time for different temperatures at a fixed elongation, in accordance with Eq. [2]. It is seen from the figure that the curves are fitted well to straight lines in the region of small t. The slopes of these initial straight line increase with increasing temperature.

Polyvinyl alcohol – The decay of stress in this polymer after introduction of wet air was much slower than that in Amilan when compared under the same conditions. Under some conditions it was found that the stress did not reach equilibrium even after a 3 days-run. In this case, a rather drastically estimated equilibrium stress was used to compute $\Psi(t)$, so that the resultant log Ψ curve is less reliable. Typical chemical relaxation data for

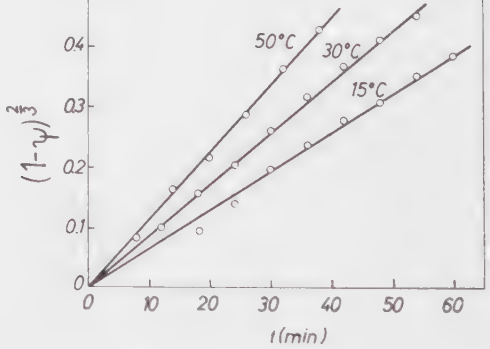


Fig. 6. $(1 - \Psi)^{\frac{2}{3}}$ against time for Amilan at 10% elongation as a function of temperature

polyvinyl alcohol are presented in fig. 7 where the curve for Amilan at 30° C. and 10% elongation is included for comparison. It is interesting to see from this figure that the curves for polyvinyl alcohol do not approach the limiting straight lines but deviate markedly upward with increasing time, and that for Amilan shows such a normal behavior as can be expected from the theory

presented above. It should be recalled that, as demonstrated in figs. 2 and 3, the diffusion behavior of water in Amilan is of Fickian type with a diffusion coefficient practically independent of concentration, and that in polyvinyl alcohol is of a very anomalous,

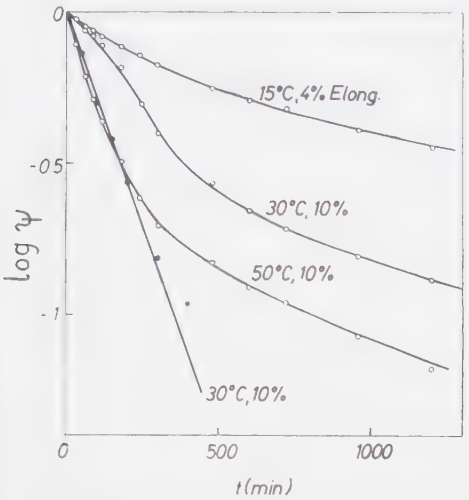


Fig. 7. Logarithm of reduced stress Ψ against time for polyvinyl alcohol (open circles) and for Amilan (closed circles)

time-dependent nature. The $(1 - \Psi)^{\frac{2}{3}}$ vs. t plots corresponding to the curves in fig. 7 are given in fig. 8. No initial straight line portions can be detected here, in contrast to the case of Amilan.

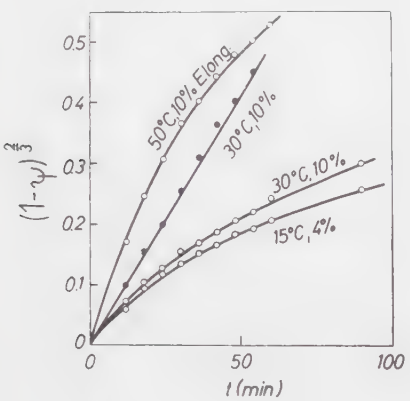


Fig. 8. $(1 - \Psi)^{\frac{2}{3}}$ against time for polyvinyl alcohol (open circles) and for Amilan (closed circles)

Discussion

Fig. 2 indicates that both Q/Q_∞ vs. $(t)^{\frac{1}{2}}/2X$ plots for sorption and desorption on Amilan at 16.8° C. and 40% R. H. are linear and identical in the region of small t, implying the diffusion to be Fickian with a constant diffusion coefficient. The value of D calculated from this initial slope using Eq. [20] is 0.14×10^{-6} cm²/min. Long and Thompson (15) reported values of the order of $0.3 - 0.4 \times 10^{-6}$ cm²/min. for the diffusion coefficient of water in 6–10 Nylon at 39.8° C. It should be remarked that, in contrast with our diffusion studies on Amilan which led to a diffusion coefficient independent of concentration, Rouse (32) reports for water in a Nylon 6–6, 6–10 interpolymer a diffusion coefficient which increases with concentration.

Fig. 3 shows that the diffusion behavior of water in polyvinyl alcohol is markedly different from that in Amilan. Actually, the plot for sorption is of the type characteristic of the non-Fickian time-dependent diffusion, as noted previously. It may also be compared favorably with the data obtained by Long and Thompson (15) for the system polyvinyl alcohol-water at 39.8° C. No definite explanation for the fact that Amilan and polyvinyl alcohol behave differently for water sorption is as yet available. In the present diffusion experiments, both polymers were studied below their second-order transition temperatures; and they both have highly crystalline structures, and their molecular chains are intercrosslinked primarily by hydrogen bonds only. An important difference which may be pointed out is the fact that water is a solvent (though rather poor) for polyvinyl alcohol and not so for Amilan.

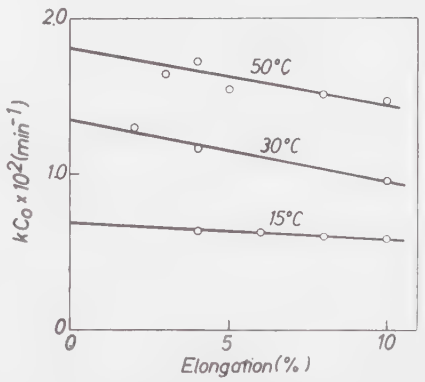


Fig. 9. kC_0 as a function of elongation for Amilan at different temperature

Chemical relaxation data for the system Amilan-water could be analyzed, according to the procedure described in section "Theory" to obtain the values of k and D as functions of temperature and elongation. Fig. 9 gives the kC_0 values obtained as a function of elongation for three temperatures studied. The plots are linear for all the temperatures

indicated and can be extrapolated to zero-elongation. It should be noted that the values of kC_0 are given here in place of the rate constant k, because measurements of C_0 (the equilibrium concentration of water vapor in polymer) were not attempted under extended state of the solid. From the studies on equilibrium sorption of water vapor in human hair under stretched conditions White et al. (33) found that the equilibrium water content of water per unit volume of human hair decreased with increasing elongation. Contrary to this, Treloar (34) reported that the reverse relation obtains in the system rubber-benzene. No information has yet been available as to the effect of elongation upon the equilibrium water regain in Amilan. Unambiguous k values can be obtained from kC_0 extrapolated to zero-strain, because the corresponding C_0 values are derived from sorption measurements made at load-free state. It was demonstrated on polyvinyl acetate (15) and polymethyl methacrylate (35) that temperature had little influence on the equilibrium water regain within a narrow range of temperature. For the lack of data, it is assumed also for Amilan that the values of C_0 at 15 and 50° C. are identical with that measured actually at 30° C. The value of 0.021 g./g. is adopted here for C_0 at three temperatures studied. The temperature dependence of the k values obtained in this way at zero-strain is shown in fig. 11. The plot is linear within practical accuracy and the application of the Arrhenius equation yields a value of 4.4 kcal/mole for the apparent activation energy of the rate constant k.

Fig. 10 gives the values of D for water in Amilan as a function of elongation for three

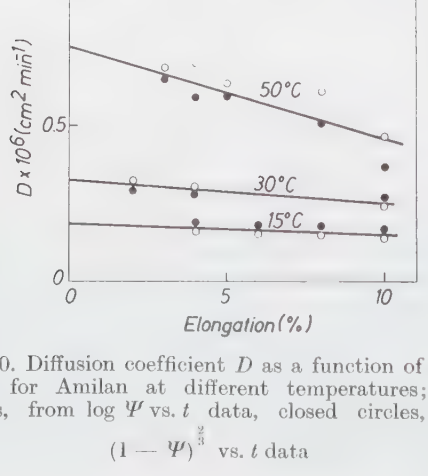


Fig. 10. Diffusion coefficient D as a function of elongation for Amilan at different temperatures; open circles, from log Ψ vs. t data, closed circles, from $(1 - \Psi)^{\frac{2}{3}}$ vs. t data

temperatures studied. The open circles represent the values determined from the $G(\infty)$ values (see section "Theory"), and the solid circles are the values obtained from the initial slopes in the $(1 - \Psi)^{\frac{2}{3}}$ vs. t plots. Remarkably good agreements are obtained between both D values. This indicates that the diffusion coefficient of water in Amilan in as low a concentration region as treated in the present work is practically independent of concentration, in good agreement with the result from the separate diffusion studies. The values of D at constant temperature decrease with increasing elongation. This

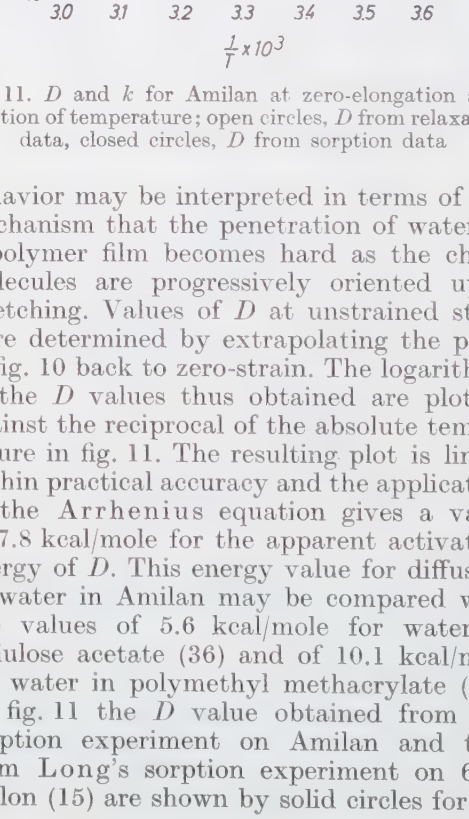


Fig. 11. D and k for Amilan at zero-elongation as a function of temperature; open circles, D from relaxation data, closed circles, D from sorption data

behavior may be interpreted in terms of the mechanism that the penetration of water in a polymer film becomes hard as the chain molecules are progressively oriented upon stretching. Values of D at unstrained state were determined by extrapolating the plots in fig. 10 back to zero-strain. The logarithms of the D values thus obtained are plotted against the reciprocal of the absolute temperature in fig. 11. The resulting plot is linear within practical accuracy and the application of the Arrhenius equation gives a value of 7.8 kcal/mole for the apparent activation energy of D. This energy value for diffusion of water in Amilan may be compared with the values of 5.6 kcal/mole for water in cellulose acetate (36) and of 10.1 kcal/mole for water in polymethyl methacrylate (35). In fig. 11 the D value obtained from our sorption experiment on Amilan and that from Long's sorption experiment on 6–10 Nylon (15) are shown by solid circles for the

sake of comparison. It is seen that the diffusion coefficients evaluated from chemical stress-relaxation data using the simple theory described above fall fairly close to the values obtained from the usual sorption experiments.

It was shown that the sorption of water into polyvinyl alcohol under the conditions adopted in the present diffusion experiment follows a process of the type which is usually called the time-dependent non-Fickian behavior. Crank (37) showed theoretically that this type of sorption process appears in systems where the diffusion coefficient is dependent not only on penetrant concentration but also on time (previous history). No practical means is yet available to evaluate diffusion coefficients in such systems. The chemical stress-relaxation theory presented in a previous section is apparently inapplicable to the system polyvinyl alcohol-water under consideration, because it assumes the diffusion coefficient to be independent of any factor such as concentration and time. It can be shown that if the diffusion coefficient is dependent on concentration only, the system demonstrates a chemical relaxation behavior not essentially different in over-all trend from that for the system with a constant diffusion coefficient. The fact the experimentally obtained chemical relaxation curves for the system polyvinyl alcohol-water are, as appeared in fig. 7 different markedly from the type predicted with a constant diffusion coefficient is an indication for the situation that the diffusion of water in this polymer is controlled not only by concentration but also by some other factors. As one of such unknown factors we may first point out the time-dependence of the diffusion coefficient which was attested above from the ordinary sorption experiment. It is of considerable interest to note from these results that the difference in diffusion behavior of water in Amilan and polyvinyl alcohol manifests itself very characteristically in the difference in their chemical relaxation processes. There is no doubt that the softening of these polymers by water absorption is essentially of a diffusion-controlled nature.

Acknowledgement

We wish to acknowledge the helpful assistance of Mr. T. Yamada of the Department of Forestry, Kyoto University, where most of sorption measurements described in this paper were carried out. Thanks are also due to Mr. E. Mukoyama of Toyo Rayon Company who kindly supplied us with the Amilan films used in the present work.

Summary

The "chemical" relaxation of stress either in Amilan (6-Nylon) or polyvinyl alcohol caused by penetration of water vapor was studied at 40% R. H. and temperatures 15, 30, and 50° C. A theory was presented of the chemical relaxation in a polymer which comprises penetrant-sensitive bonds as the crosslinkages between the molecular chains. This theory assumes the diffusion coefficient of penetrant in the polymer to be independent of concentration and any other factors. It was found that the system Amilan-water behaves in exact conformity with the theory over the ranges of elongation and temperature studied. The diffusion coefficient, D, of water in Amilan could thus be evaluated from the chemical relaxation data, using the theory presented, as functions of elongation and temperature. An ordinary sorption experiment was carried out for this system at 40% R. H. and 16.8° C and demonstrated that the diffusion of water in Amilan was Fickian with a constant diffusion coefficient. Both diffusion coefficients from the chemical relaxation data and the sorption data were found to agree quite well when the former was extrapolated to zero-strain. The chemical relaxation behavior in the system polyvinyl alcohol-water was markedly different from that expected from the theory, suggesting primarily that the diffusion coefficient of water in this polymer was not constant. A parallel evidence for this fact was obtained from sorption measurements on this system, which demonstrated the diffusion in this system to be dependent both on concentration and time.

From these results it may be concluded that the chemical relaxation technique, when combined properly with an adequate theory, can be used not only to evaluate the diffusion coefficient of penetrant in a given polymer solid but also to investigate, at least qualitatively, the type of sorption behavior characteristic of the system under given experimental conditions.

Zusammenfassung

Die chemische Spannungsrelaxation in Amilan (6-Nylon) und Polyvinylalkohol, verursacht durch Eindringen von Wasserdampf, wurde bei 40% r. F. und Temperaturen von 15, 30 und 50° C untersucht. Es wird eine Theorie der chemischen Relaxation von Polymeren vorgelegt, die als empfindliche Bindungen auf das eindringende Niedermolekulare die Vernetzungen zwischen den molekularen Ketten betrachtet. Diese Theorie setzt voraus, daß der Diffusionskoeffizient im Polymeren für die eindringende Substanz unabhängig von Konzentration und anderen Faktoren ist. Das System Amilan-Wasser benimmt sich vollkommen entsprechend dieser Theorie in den studierten Verstreckungs- und Temperaturbereiche. Der Diffusionskoeffizient von Wasser in Amilan konnte daher aus der chemischen Relaxation als Funktion von Dehnung und Temperatur ausgewertet werden. Ein normales Quellungsexperiment wurde für das System bei 40% r. F. und 16,8° C ausgeführt und zeigte, daß die Diffusion von Wasser in Amilan dem Fickschen Gesetz mit konstantem Diffusionskoeffizienten folgt. Beide Diffusionskoeffizienten, der aus chemischer Relaxation und der aus Quellungsdaten gewonnene, stimmten sehr gut überein, falls der erstere auf die Dehnung 0 extrapoliert wurde. Die chemische Relaxation des Systems Polyvinylalkohol-Wasser war merklich anders als nach der Theorie erwartet und ließ in erster Linie vermuten, daß der Diffusionskoeffizient von Wasser in diesem

Polymeren nicht konstant ist. Eine entsprechende Andeutung wurde aus Quellungsmessungen an diesem System erhalten. Die Diffusion hängt von Konzentration und Zeit ab.

Aus diesen Resultaten kann gefolgert werden, daß die Technik der Untersuchungen der chemischen Relaxation unter Verwendung einer geeigneten Theorie nicht nur dazu angewendet werden kann, Diffusionskoeffizienten von kleinen Molekülen in einem gegebenen festen Polymeren zu messen, sondern zumindest auch qualitativ den Typ des Quellungsverhaltens festzustellen, der das System unter den gegebenen experimentellen Bedingungen charakterisiert.

References

1) Fujita, H. and A. Kishimoto, J. Phys. Soc. Japan **9**, 867 (1954).
2) Kishimoto, A., Chem. High Polym. (Japan) **12**, 190 (1955).
3) Baxter, S., P. D. Potts and H. A. Vodden, Ind. Eng. Chem. **47**, 1481 (1955).
4) Tobolsky, A. V. and R. D. Andrews, J. Chem. Phys. **13**, 3 (1945).
5) Tobolsky, A. V., I. B. Prettyman and J. H. Dillon, J. Appl. Phys. **15**, 380 (1944).
6) Berry, J. P. and W. F. Watson, J. Polym. Sci. **18**, 201 (1955).
7) Mochulsky, M. and A. V. Tobolsky, Ind. Eng. Chem. **40**, 2155 (1948).
8) Stern, M. D. and A. V. Tobolsky, J. Chem. Phys. **14**, 93 (1946).
9) Osthoff, R. C., A. M. Bueche and W. T. Grubb, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4659 (1954).
10) Kubu, E. T., Text. Res. J. **22**, 765 (1952).
11) Kubu, E. T. and D. J. Montgomery, ibid. **22**, 778 (1952).
12) Kubu, E. T., F. Frei and D. J. Montgomery, ibid. **24**, 659 (1954).
13) Jass, H. E. and L. S. Fosdick, ibid. **25**, 343 (1955).
14) McMickle, R. H. and E. T. Kubu, J. Appl. Phys. **26**, 832 (1955).
15) Long, F. A. and L. J. Thompson, J. Polym. Sci. **15**, 413 (1955).
16) Crank, J., Trans. Farad. Soc. **47**, 450 (1951).
17) Park, G. S., J. Polym. Sci. **11**, 97 (1953).
18) Hutcheon, A. T., R. J. Kokes, J. L. Hoard and F. A. Long, J. Chem. Phys. **20**, 1232 (1952).
19) Fujita, H., Text. Res. J. **22**, 757 (1952).
20) Fujita, H., ibid. **22**, 823 (1952).
21) Fujita, H., ibid. **24**, 234 (1954).
22) Carslaw, H. S. and J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, p. 82 (London 1948).
23) Fujita, H., Text. Res. J. **22**, 281 (1952).
24) Katz, S. M., E. T. Kubu and H. J. Wakelin, ibid. **20**, 754 (1950).
25) Watanabe, M., Chem. High. Polym. (Japan) **6**, 216 (1949).
26) Sakurada, I. and T. Chiba, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) **47**, 135 (1944).
27) Prager, S. and F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4072 (1951).
28) Watanabe, M., Nylon, p. 226 (Kyoto 1952).
29) Kokes, R. J., F. A. Long and J. L. Hoard, J. Chem. Phys. **20**, 1711 (1952).
30) Yano, Y., J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.) **76**, 668 (1955).
31) Tadokoro, H., S. Seki and I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 451 (1954).
32) Rouse, P. E., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1068 (1947).
33) Stam, P. B., R. F. Kratz and H. J. White, Jr., Text. Res. J. **22**, 448 (1952).
34) Treloar, L. R. G., Trans. Farad. Soc. **46**, 783 (1950).
35) Bueche, F., J. Polym. Sci. **14**, 414 (1954).
36) Thomas, A. M., J. Appl. Chem. **1**, 141 (1951).
37) Crank, J., J. Polym. Sci. **11**, 151 (1953).

Aus dem Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München

Zur Molekulartheorie des Vorganges der Diffusion

Von W. Schrüfer

(Eingegangen am 24. März 1956)

Ein Diffusionsvorgang genügt den folgenden Beziehungen:

$$q = -D(c)\frac{dc}{dx}, \qquad [1a]$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D(c)\frac{\partial c}{\partial x}\right). \qquad [1b]$$

Einstein[1]) hat bereits 1905 bei der Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit kolloider Teilchen den Diffusionskoeffizienten aus dem mittleren Verschiebungsquadrat $\overline{x^2}$ errechnet. Er konnte unter anderem zeigen, daß der Diffusionskoeffizient $\|D\|$, wenn er von der Konzentration unabhängig ist, in folgender Weise von $\overline{x^2}$ abhängt.

$$D = \frac{1}{2}\frac{\overline{x^2}}{\Delta t}. \qquad [1c]$$

$\overline{x^2}$ ist der Mittelwert der Quadrate der x-Komponenten der Verschiebungen einer großen Anzahl von Stoffeinheiten, die kleine unregelmäßige Verschiebungen erfahren. Der Mittelwert setzt sich zusammen aus der Summe der Quadrate der Verschiebungen, die in der Zeit Δt stattfinden. Es ist bekannt, daß der Mittelwert der Zeit Δt proportional ist.

Die obige Beziehung wurde von verschiedenen Autoren benutzt, um den Diffusionskoeffizienten zu berechnen (2), (3).

[1]) In der vorliegenden Arbeit wird der Gedankengang, den Einstein benutzte, sinngemäß auf den Fall der Diffusion bei konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten übertragen, wobei jedoch von einer etwas anderen Betrachtungsweise ausgegangen werden muß.

Die Betrachtungsweise, welche von Einstein (1) und Smoluchowski (4) zur Darstellung der Gesetzmäßigkeit unkontrollierbarer willkürlicher Einzelverschiebungen eingeführt wurde, ist von Markoff (5) in ganz allgemeiner Form begründet worden. Chandrasekhar (6) gibt einen Überblick über Arbeiten, die sich mit diesem Problem befassen.

Bei der nun folgenden Herleitung der Beziehung, die bei konzentrationsabhängigen Diffussionskoeffizienten an Stelle der Gl. 1c gilt, müssen Annahmen gemacht werden, die nach der hier vertretenen Auffassung den Vorgang ‖Diffusion‖ charakterisieren. Der wesentliche Unterschied zu früheren Betrachtungen ist, daß die Zeit als unabhängige Variable in besonderer Weise eingeführt werden muß.

Anschauliches Bild vom Platzwechselvorgang

Die Stoffeinheiten durchlaufen Streckenzüge, bestehend aus sehr vielen kleinen Strecken, die laufend ihre Richtung ändern und verschieden groß sind. Jeder Streckenzug ist einer Stoffeinheit zugeordnet. Man kann sich vorstellen, daß ein Punkt auf der Stoffeinheit den Streckenzug zeichnet. Eine Strecke eines Streckenzuges beginnt und endet an einem Knickpunkt[2]).

Ein Streckenzug hat, wenn man von seinem Anfang und Ende absieht, ebensoviele Strecken wie Knickpunkte; wegen der Vielzahl der Strecken kann man eine Strecke und den folgenden Knickpunkt als eine Einheit betrachten.

Die Anzahl $\|A\|$ der Strecken, die von der Volumeneinheit in der Zeiteinheit ausgehen, ist gleich der Anzahl der Moleküle, die in der Volumeneinheit pro Zeiteinheit zum Stofftransport zur Verfügung stehen. Teilt man diese durch die Zahl der pro Volumeneinheit vorhandenen Moleküle $\|C\|$[3]), so bekommt man ein Maß für die Zeit, die ein Molekül im Mittel braucht, um eine Strecke und einen Knickpunkt zu durchlaufen.

$$\nu = \frac{A}{C} . \qquad [2]$$

$\|A\|$, $\|C\|$ und $\|\nu\|$ sind Funktionen des Ortsvektors $\|\mathfrak{r}\|$ und der Zeit $\|t\|$.

[2]) Bei Adsorptionsvorgängen ist ein Knickpunkt eines Streckenzuges ein Adsorptionsplatz. Bei Knudsenscher Molekularströmung ergeben sich Knickpunkte bei den Stößen der Moleküle an der Rohrwandung. Bei freier Diffusion zweier Gase ineinander findet am Knickpunkt ein Stoß eines Moleküls mit einem Nachbarmolekül statt. Unterschiedlich ist bei diesen Vorgängen lediglich die Verweilzeit am Knickpunkt.

Der Stofftransport ist vollkommen gegeben, wenn noch bekannt ist, wo die einzelnen Strecken enden, die von einem vorgegebenen Volumenelement ausgehen. Es muß also noch die Wahrscheinlichkeit dafür eingeführt werden, daß eine Strecke, die von dem Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}}\|$ an der Stelle $\|\mathfrak{r}\|$ ausgeht, im Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ an der Stelle $\|\mathfrak{r}'\|$ endet. Diese Wahrscheinlichkeit ist im allgemeinen eine Funktion der Zeit und des Ortes, von dem die Stoffeinheit ausgeht, sowie des Ortes, an dem sie endet. Sie ist außerdem dem Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ proportional

$$W = \bar{f}(\mathfrak{r}; \mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'} . \qquad [3]$$

Statt der Komponenten der Vektoren $\|\mathfrak{r}\|$ und $\|\mathfrak{r}'\|$ kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit als unabhängige Variable die Komponenten der Vektoren $\|\mathfrak{r}\|$ und $\|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'\|$ einführen und erhält in der symbolischen Schreibweise:

$$W = f(\mathfrak{r}; \mathfrak{r}-\mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'}$$
$$W = f^*(\mathfrak{r}'; \mathfrak{r}'-\mathfrak{r}; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'} . \qquad [4]$$

Im Einzelfall ist es nicht immer einfach, diese Funktion anzugeben. Es sollen deshalb an dieser Stelle die einfachsten Sonderfälle kurz angegeben werden.

Ein wichtiger Fall ergibt sich, wenn die Wahrscheinlichkeit, daß eine Strecke, die von $\|\mathfrak{r}\|$ ausgeht, an $\|\mathfrak{r}'\|$ endet, gleich der Wahrscheinlichkeit ist, daß eine Strecke von $\|\mathfrak{r}'\|$ ausgeht und an der Stelle $\|\mathfrak{r}\|$ endet. Dann ist:

$$\frac{W}{d\tau_{\mathfrak{r}'}} = f^* = f . \qquad [5]$$

Die Wahrscheinlichkeit ist in diesem Falle nur abhängig vom absoluten Betrag der Komponenten des Vektors $\|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'\|$ und von der Zeit.

Andererseits wird die eingeführte Wahrscheinlichkeit nur dann vom Ort unabhängig und nur von den Komponenten des Abstandsvektors abhängig sein, wenn die Stoffeinheit von jeder Stelle $\|\mathfrak{r}\|$ dieselben für diese Wahrscheinlichkeit maßgebenden Gegebenheiten antrifft. Mit anderen Worten,

[3]) Eine Stoffeinheit soll von dem Zeitpunkt zu einem vorgegebenen Volumenelement gehören, da sie beginnt eine Strecke zu durchlaufen, deren Anfang außerhalb und deren Ende innerhalb des Volumenelementes liegt. Sie zählt dann solange zu diesem Volumenelement, bis eine später durchlaufene Strecke, die außerhalb endet, innerhalb beginnt. Dadurch wird erreicht, daß
a) alle Moleküle erfaßt werden und
b) die Verweilzeit an einem Knickpunkt und die Zeit, die eine Stoffeinheit im Mittel braucht, um eine Strecke zu durchlaufen, nicht getrennt betrachtet werden müssen.

das Medium, in dem eine Stoffeinheit transportiert wird, muß bezüglich dieser Wahrscheinlichkeit homogen sein. Deshalb kann W nur insofern noch von der Zeit abhängen, als diese Gegebenheiten sich überall im Medium zeitlich in gleicher irgendwie vorgegebener Weise ändern. Schließen wir diesen Fall aus, so wird:

$$W = f(|x' - x|; |y' - y|; |z' - z|) \cdot d\tau_{\mathfrak{r}'} . \quad [5a]$$

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion f ist also nur von dem absoluten Betrag der Komponenten des Abstandsvektors abhängig, wenn ausgesagt werden kann, daß $f^* = f$ ist, oder ausgesagt werden kann, daß die Stoffeinheit überall gleiche für die Wahrscheinlichkeitsfunktion maßgebende Gegebenheiten vorfindet.

Eine weitere Reihe von Erscheinungen beim Stofftransport läßt sich auf den Fall zurückführen, daß $\|f\|$ nur über den Konzentrationsverlauf $\|C(\mathfrak{r}; t)\|$ von $\|t\|$ sowie $\|x; y; z;\|$ abhängig wird. Wir schreiben:

$$f(\mathfrak{r}; \mathfrak{r} - \mathfrak{r}'; t) \to f(c(\mathfrak{r}; t); \mathfrak{r} - \mathfrak{r}'). \quad [6]$$

Der Konzentrationsverlauf $\|C(\mathfrak{r}; t)\|$ kann um eine Stelle $\|\mathfrak{r}'\|$ in einem Gebiet, in dem die Funktion analytisch ist, durch eine Reihe nach Potenzen der Komponenten von $\|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'\|$ dargestellt werden.

Allgemein ist die Auffindung der Funktion $\|f\|$ ein rein geometrisches Problem oder läßt sich bei geeigneter Betrachtungsweise auf ein solches zurückführen.

Die Stoffeinheit, die eine Elementarstrecke zurücklegt, durchläuft diese Strecke im allgemeinen im leeren Raum, der irgendwie durch die Anordnung der im Raum befindlichen Moleküle abgegrenzt ist. Eine Strecke geht von der Begrenzung dieses Raumes aus und endet an ihr.

Ansatz zur Beschreibung von Stofftransportvorgängen

Von diesem Bild, das jeden Stofftransportvorgang als einen Platzwechselvorgang darstellt, gelangt man zu einer analytischen Beschreibung des Stofftransportvorganges, wenn man aus einer gegebenen Konzentrationsverteilung $C(\mathfrak{r}, t)$ zur Zeit $\|t\|$ die Konzentrationsverteilung $C(\mathfrak{r}; t + dt)$ zu einer späteren Zeit $\|t + dt\|$ sucht. Aus diesen beiden Konzentrationsverteilungen ergibt sich, wie der Stoff im Raum während der Zeit $\|dt\|$ transportiert wurde.

War die Anzahl der Moleküle im Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ an irgendeiner Stelle $\|\mathfrak{r}'\|$ zur Zeit $\|t\|$ $\|C(\mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$, so erhält man daraus die Anzahl an dieser Stelle zur Zeit $\|t + dt\|$, wenn die Anzahl der Moleküle $\|N_v\|$ abgezogen wird, welche in der Zeit $\|dt\|$ das Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ verlassen, und die Anzahl der Moleküle $\|N_z\|$ dazu gezählt wird, welche in dieser Zeit aus allen Teilen des Raumes in das Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ gelangen. Deshalb ist

$$d\tau_{\mathfrak{r}'}(c(\mathfrak{r}'; t + dt)) = c(\mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'} + N_z - N_v . \quad [7]$$

Aus der Betrachtung des anschaulichen Bildes vom Stofftransportvorgang geht hervor, daß in dem Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$

$$N_v = d\tau_{\mathfrak{r}'} \cdot dt \cdot A(\mathfrak{r}'; t) = v(\mathfrak{r}'; t) \cdot c(\mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'} \cdot dt \quad [8]$$

Moleküle zum Stofftransport verfügbar sind. Läßt man zunächst die Moleküle unberücksichtigt, die zwar zum Stofftransport verfügbar sind, aber in der Zeit $\|dt\|$ wieder in das Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ gelangen, so ist die obige Anzahl gleich der Anzahl der das Volumenelement verlassenden Moleküle $\|N_v\|$.

Die Stoffeinheiten, welche in der Zeit $\|dt\|$ in das Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ gelangen, gehen von anderen Volumenelementen $\|d\tau_{\mathfrak{r}}\|$ aus. Die Anzahl der Stoffeinheiten, die von diesen Volumenelementen $\|d\tau_{\mathfrak{r}}\|$ ausgehen, ist

$$d\tau_{\mathfrak{r}} \cdot dt \cdot A(\mathfrak{r}; t) = v(\mathfrak{r}, t) \cdot c(\mathfrak{r}; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}} \cdot dt .$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß eines davon in das Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ gelangt, ist:

$$W = f(\mathfrak{r}; \mathfrak{r} - \mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'} .$$

Somit gelangen von dem Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}}\|$

$$v(\mathfrak{r}; t) \cdot c(\mathfrak{r}; t) \cdot \mathfrak{f}(\mathfrak{r}; \mathfrak{r} - \mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}}\, d\tau_{\mathfrak{r}'} \cdot dt \quad [9]$$

Moleküle in das Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$.

Um die Zahl der Moleküle $\|N_z\|$ zu bekommen, die aus allen im Raum $\|V\|$ befindlichen Volumenelementen $\|d\tau_{\mathfrak{r}}\|$ nach $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ gelangen, muß $\|d\tau_{\mathfrak{r}}\|$ noch über den gesamten Raum integriert werden

$$N_z = dt \cdot d\tau_{\mathfrak{r}'} \int_V v(\mathfrak{r}; t) \cdot c(\mathfrak{r}; t) \cdot \mathfrak{f}(\mathfrak{r}; \mathfrak{r} - \mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}} . \quad [10]$$

Da sich die Integration auch über das Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ erstreckt, wird auch die Anzahl der Moleküle berücksichtigt, die im Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ zum Stofftransport zur Verfügung stehen, aber wieder in dasselbe Volumenelement $\|d\tau_{\mathfrak{r}'}\|$ gelangen, weswegen jetzt Gl. [7] tatsächlich streng gilt, wenn für $\|N_v\|$ und $\|N_z\|$ die in Gl. [8] und Gl. [10] angegebenen Werte eingesetzt werden:

$$c(\mathfrak{r}'; t + dt)\, d\tau_{\mathfrak{r}'}$$
$$= c(\mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'} + dt \cdot d\tau_{\mathfrak{r}'} \int_V v(\mathfrak{r}; t) \cdot c(\mathfrak{r}; t) \cdot \mathfrak{f}(\mathfrak{r}; \mathfrak{r} - \mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}}$$
$$- v(\mathfrak{r}'; t)\, c(\mathfrak{r}'; t)\, d\tau_{\mathfrak{r}'} \cdot dt .$$

Nun ist außerdem:

$$c(\mathfrak{r}';t+dt) = c(\mathfrak{r}';t) + \frac{\partial c(\mathfrak{r}';t)}{\partial t}\,dt.$$

Deshalb kann die obige Gleichung auch einfacher geschrieben werden:

$$\frac{\partial c(\mathfrak{r}';t)}{\partial t} = -\,\nu(\mathfrak{r}';t)\cdot c(\mathfrak{r}';t) + \int_V \nu(\mathfrak{r};t)\cdot c(\mathfrak{r};t)\cdot \mathfrak{f}(\mathfrak{r};\mathfrak{r}-\mathfrak{r}';t)\cdot d\tau_{\mathfrak{r}}.$$

Schreibt man für $\|\mathfrak{r}\|$; $\|\mathfrak{r} = \mathfrak{r}' + \mathfrak{r} - \mathfrak{r}' = \mathfrak{r} + \mathfrak{s};\|$ so ergibt sich

$$\boxed{\frac{\partial c(\mathfrak{r}';t)}{\partial t} = -\,\nu(\mathfrak{r}';t)\cdot c(\mathfrak{r}';t) + \int_V \nu(\mathfrak{r}'+\mathfrak{s};t)\cdot c(\mathfrak{r}'+\mathfrak{s};t)\cdot \mathfrak{f}(\mathfrak{r}'+\mathfrak{s};\mathfrak{s};t)\,d\tau_{\mathfrak{r}}} \quad [11]^4)$$

Die Beschreibung des Diffusionsvorganges

(Das folgende gilt nur für den Vorgang ‖Diffusion‖.)

Im Falle der Diffusion ist es immer möglich, den Versuch so anzustellen, daß die transportierte Stoffmenge nur in einer Richtung transportiert wird und unabhängig von den zur Transportrichtung senkrechten Koordinaten ist. Die Grundelemente des Stofftransportes dürfen daher in diesem Falle der Diffusion als Funktion einer Ortskoordinate angegeben werden, was die Auswertung der Gl. [11] sehr vereinfacht.

Die Gl. [11] lautet dann für die x-Koordinate mit $\|x = x' + s\|$ und $\|dx = ds\|$

$$\frac{\partial c(x';t)}{\partial t} = -\,\nu(x';t),\, c(x';t) + \int_{-\infty}^{+\infty} \nu(x'+s;t)\cdot c(x'+s;t)\cdot \mathfrak{f}(x'+s;s;t)\,ds. \quad [12]$$

Die Funktionen $\|c\|$; $\|\nu\|$ und $\|\mathfrak{f}\|$ sind von $x = x' + s$ abhängig. Wir können diese unabhängige Variable an der Stelle $\|x'\|$ in einem Gebiet nach $\|s\|$ entwickeln, in dem die Funktion analytisch ist. Daran ändert der Umstand nichts, daß $\|\mathfrak{f}\|$ von $\|x'\|$ und von $\|s\|$ abhängig ist. Die Entwicklung ergibt eine Reihe mit zunehmenden Potenzen von $\|s\|$. Sie soll nur bis einschließlich des quadratischen Gliedes von $\|s\|$ angeschrieben werden, da angenommen werden darf, daß die Wahrscheinlichkeit $\|\mathfrak{f}(s;\, x'+s;\, t)\|$ mit wachsendem $\|s\|$ so rasch gegen Null geht, daß große $\|s\|$ keinen Beitrag zu Gl. [12] mehr geben.

Die Entwicklung der rechten Seite der Gl. [12] ergibt nach Potenzen von $\|s\|$ geordnet

$$\frac{\partial c(x';t)}{\partial t} = -\,\nu(x';t)\cdot c(x';t) + \nu(x';t)\cdot c(x';t)\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}(x';s;t)\,ds' + \nu\cdot c\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x}\cdot s\cdot ds + \nu\cdot \frac{\partial c}{\partial x}\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}\cdot s\cdot ds + \frac{\partial \nu}{\partial x}\cdot c\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}\cdot s\cdot ds + \frac{1}{2}\cdot \nu\cdot c\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x^2} s^2 ds + \frac{1}{2}\cdot \nu\cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}\cdot s^2\cdot ds + \frac{1}{2}\cdot \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2}\cdot c\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}\cdot s^2 ds' + \nu\cdot \frac{\partial c}{\partial x}\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x} s^2 ds + \frac{\partial \nu}{\partial x}\cdot c\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x} s^2 ds + \frac{\partial \nu}{\partial x}\cdot \frac{\partial c}{\partial x}\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f\cdot s^2\cdot ds. \quad [12a]$$

Was bedeuten in dieser Gleichung die einzelnen Integrale?

Das erste Integral $\|\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}(x';s;t)\,ds\|$ ergibt die Wahrscheinlichkeit, daß eine Strecke eines Teilchens, die im Element $\|dx'\|$ endet, aus irgendeinem Element $\|dx\|$ zwischen $-\infty$ und $+\infty$ seinen Ursprung hatte. Diese Wahrscheinlichkeit muß eins sein. Die ersten beiden Glieder ergeben deshalb Null und entfallen.

Das Integral $\|\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}(x';s;t)\cdot s\cdot ds\|$ ergibt die Summe der Abstände vom Ursprung bis zum Ende aller Strecken, die in $\|dx'\|$ an der Stelle $\|x'\|$ enden, wobei die Abstände mit der Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen dieser Abstände multipliziert sind. Deshalb bedeutet das Integral den mittleren Abstand $\overline{s(x';t)}$ aller vorkommenden Abstände.

Da das Integral- und Differentialzeichen hier vertauscht werden darf, weil angenommen wurde, daß die Funktion überall analytisch ist, ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \mathfrak{f}(x';s,t)}{\partial x}\, s\cdot ds = \frac{\partial}{\partial x}\int_{-\infty}^{+\infty} s\cdot \mathfrak{f}(x';s;t)\,ds = \frac{\partial \overline{s(x';t)}}{dx};$$

und ebenso

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x';s;t)}{\partial x^2}\cdot s\cdot ds = \frac{\partial^2 \overline{s(x',t)}}{\partial x^2}.$$

Das Integral $\|\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}(x';s;t)\, s^2\cdot ds\|$ ergibt die Summe der Quadrate der Abstände multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit ihrer Vorkommen. Das Integral ergibt deshalb das mittlere Abstandsquadrat $\overline{s^2(x';t)}$ und die Ableitungen der Integrale die Ableitungen $\|\frac{\partial \overline{s^2(x';t)}}{\partial x}\|$ und $\|\frac{\partial^2 s^2(x';t)}{\partial x^2}\|$.

Statt $\|c(x';t);\|$ $\|\nu(x';t)\|$; $\overline{s(x',t)}$; $\|\overline{s^2(x';t)}\|$ und ihre Ableitungen schreiben wir kürzer $\|c\|$; $\|\nu\|$; $\|\bar{s}\|$ $\|\overline{s^2}\|$.

Dann ergibt Gl. [12a]

$$\boxed{\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\,\nu\cdot c\cdot \frac{\partial \bar{s}}{\partial x} + \nu\cdot \bar{s}\cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \bar{s}\cdot c\cdot \frac{\partial \nu}{\partial x} + \frac{1}{2}\left\{\nu\cdot c\cdot \frac{\partial^2 \overline{s^2}}{\partial x^2} + \nu\cdot \overline{s^2}\cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + c\cdot \overline{s^2}\cdot \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2}\right\} + \nu\cdot \frac{\partial c}{\partial x}\cdot \frac{\partial \overline{s^2}}{\partial x} + c\cdot \frac{\partial \nu}{\partial x}\cdot \frac{\partial \overline{s^2}}{\partial x} + \overline{s^2}\,\frac{\partial \nu}{\partial x}\cdot \frac{\partial c}{\partial x}.} \quad [13]$$

---

4) Durch diese Gleichung wird irgendein Platzwechselvorgang beschrieben. Es ist aber nicht einfach, diese Gleichung auf jeden solchen Vorgang, wie etwa die Strömung oder die turbulente Strömung, anzuwenden. – Diese sind in dem angegebenen Sinne Platzwechselvorgänge, da die Moleküle als Stoffeinheiten Streckenzüge durchlaufen. – Man müßte dafür geeignete Annahmen über die Funktion $\|f\|$ finden, die den tatsächlichen Vorgang in molekularen Bereichen bei der Strömung richtig wiedergibt.

Diese Gleichung beschreibt jeden beliebigen eindimensional verlaufenden Diffusionsprozeß.

Ableitung der allgemeinen Gleichung der Diffusion

Obige Gleichung vereinfacht sich sehr, wenn man annimmt, daß $\|\nu\|$; $\|\bar{s}\|$; $\|\overline{s^2}\|$ als Funktion der Konzentration angegeben werden dürfen. Eine solche Annahme entspricht in vielen Fällen den Gegebenheiten. Dies gilt auch dann, wenn die Zahl der Platzwechsel von der Zahl der unbesetzten Stellen der Umgebung abhängig ist.

Es soll also gelten:

$$\nu(x';t) \to \nu(c(x';t)) = \nu(c);$$
$$\overline{s(x';t)} \to \overline{s(c(x';t))} = \overline{s(c)}$$
$$\overline{s^2(x';t)} \to \overline{s^2(c(x';t))} = \overline{s^2(c)}.$$

Da allgemein gilt:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}(g)}{\partial x}\right)_t = \frac{d\mathfrak{f}(g)}{dg} \cdot \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_t;$$
$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(g)}{\partial x^2}\right)_t = \frac{d^2\mathfrak{f}(g)}{dg^2} \cdot \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_t^2 + \frac{d\mathfrak{f}(g)}{dg} \cdot \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_t$$

ergibt sich für Gl. [13]

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} = {} & \left\{\nu \cdot c \frac{d\bar{s}}{dx} + \nu \cdot \bar{s} + \bar{s} \cdot c \frac{d\nu}{dc}\right\} \frac{\partial c}{\partial x} \\ & + \frac{1}{2}\left\{\nu \cdot c \frac{d\overline{s^2}}{dc} + \nu \cdot \overline{s^2} + c \cdot \overline{s^2} \frac{d\nu}{dc}\right\} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ & + \frac{1}{2}\left\{\nu \cdot c \cdot \frac{d^2\overline{s^2}}{dc^2} + c \cdot \overline{s^2} \cdot \frac{d^2\nu}{dc^2} + 2\nu \frac{d\overline{s^2}}{dc}\right. \\ & \left. + 2c \frac{d\nu}{dc} \cdot \frac{d\overline{s^2}}{dc} + 2 \frac{d\nu}{dc} \cdot \overline{s^2}\right\} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2. \end{aligned} \quad [14]$$

Nun ist

$$\begin{aligned}\frac{d}{dc}\left\{\nu \cdot c \cdot \frac{d\overline{s^2}}{dc} + \nu \cdot \overline{s^2} + c \cdot \overline{s^2} \frac{d\nu}{dc}\right\} = \\ = \left\{\nu \cdot c \cdot \frac{d^2\overline{s^2}}{dc^2} + c \cdot \overline{s^2} \cdot \frac{d^2\nu}{dc^2} + 2\nu \frac{d\overline{s^2}}{dc} + \right. \\ \left. + 2\overline{s^2} \frac{d\nu}{dc} + 2c \frac{d\nu}{dc} \cdot \frac{d\overline{s^2}}{dc}\right\}.\end{aligned}$$

Setzt man für

$$\frac{1}{2}\left\{\nu \cdot c \frac{d\overline{s^2}}{dc} + \nu \cdot \overline{s^2} + c \cdot \overline{s^2} \frac{d\nu}{dc}\right\} = D(c) \quad [15a]$$

und für

$$\nu \cdot c \frac{d\bar{s}}{dc} + \nu \cdot \bar{s} + c \cdot \bar{s} \cdot \frac{d\nu}{dc} = E(c), \quad [15b]$$

so lautet Gl. [14]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = E(c) \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{d}{dc}(D(c)) \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 + D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = E(c) \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left\{D(c) \frac{\partial c}{\partial x}\right\}.} \quad [15]$$

$\|E(c)\|$ ist streng Null, wenn $\|\bar{s}\|$ von $\|c\|$ unabhängig ist, da dann $\|\bar{s} = 0\|$ ist. $\|E(c) \frac{\partial c}{\partial x}\|$ ist sehr viel kleiner als das zweite Glied, wenn sich $\|c\|$ auf eine Strecke, die etwa der Wurzel des mittleren Abstandsquadrates entspricht, nicht wesentlich ändert, da nur dieser Bereich einen wesentlichen Beitrag zu $\|\bar{s}\|$ gibt. Dies trifft in allen Fällen zu, da $\|c\|$ nach Voraussetzung stetige Funktion des Ortes ist und eine wesentliche Änderung von $\|c\|$ innerhalb von $\sqrt{\overline{s^2}}$ physikalisch als ein Konzentrationssprung angesehen werden muß.

Es gilt deshalb

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x}\left\{D(c) \frac{\partial c}{\partial x}\right\} \\ D(c) &= \frac{1}{2}\left\{\nu(c) \cdot c \cdot \frac{d\overline{s^2(c)}}{dc} + \overline{s^2(c)} \cdot \nu(c) + \overline{s^2(c)} \cdot c \cdot \frac{d\nu(c)}{dc}\right\}.\end{aligned}}$$

[16]

Gl. [16] ist die bereits angeschriebene Grundgleichung. Sie ergibt sich aus dem anschaulichen Bild vom Platzwechselvorgang, ohne auf einen speziellen Diffusionsvorgang eingehen zu müssen. Die Voraussetzungen, die in die Ableitung eingegangen sind, sind sehr allgemein.

Die erste Annahme, daß der Vorgang grundsätzlich als Funktion einer Ortskoordinate darstellbar sein muß, unterscheidet die Diffusion von anderen Stofftransportvorgängen.

Die zweite Annahme, daß die Konzentration keine Unstetigkeit haben darf, sagt aus, daß die Gl. [16] nicht auf räumliche Gebiete angewandt werden darf, in denen senkrecht zur Stofftransportrichtung Grenzflächen vorhanden sind. In diesem Fall muß die Gleichung für jedes Gebiet ohne Grenzflächen im einzelnen angewandt werden. Die Diffusionsvorgänge in den verschiedenen Gebieten werden durch die Bedingungen verbunden, die am Rand eines Gebietes, also an den Grenzflächen zweier Gebiete gegeben sind.

Die dritte Annahme, daß $\|\nu(x';t)\|$ und $\|\overline{s^2(x';t)}\|$ durch $\|\nu(c(x';t))\|$ und $\|\overline{s^2(c(x';t))}\|$ darstellbar sein muß, besagt, daß das Medium, in das ein Stoff diffundiert, homogen sein muß, d. h. sich örtlich nicht ändern darf. Dies ist oft nicht gegeben, wie z. B. bei Knudsenscher Molekularströmung in einem konischen Rohr. Um den zeitlichen und örtlichen Verlauf der Konzentration in einem solchen Falle zu beschreiben, muß von Gl. [13] ausgegangen werden.

Ist $\|\nu\|$ und $\|\overline{s^2}\|$ von der Konzentration unabhängig, so fallen der erste und der letzte Summand in dem Ausdruck $D(c)$ weg und die Gl. [16] geht über in die von Einstein gefundene Beziehung

$$D = \frac{1}{2}\frac{\overline{x^2}}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \nu \cdot \overline{s^2}.$$

Bei dem Ausdruck $\| \frac{\overline{x^2}}{2 \cdot \Delta t} \|$ muß noch gezeigt werden, daß $\| \overline{x^2} \|$ der Zeit $\| \Delta t \|$ proportional ist. Diese Schwierigkeit entfällt hier, da nicht das Verschiebungsquadrat $\| \overline{x^2} \|$, sondern das Abstandsquadrat $\| \overline{s^2} \|$ eingeführt wurde.

Anwendung der Ergebnisse; als Beispiel: Knudsensche Molekularströmung

Knudsensche Molekularströmung ist von dem Standpunkt, der hier eingenommen wird, der einfachste Fall der Diffusion, da der Diffusionskoeffizient tatsächlich von der Konzentration unabhängig ist und $\bar{s} = 0$ streng gilt.

Sie ist bestimmt durch die Annahme, daß der leere Raum nur von der Rohrwandung abgegrenzt wird. Die Abgrenzung des leeren Raumes durch die im Raum anwesenden Moleküle soll also keinen Einfluß auf die Wahrscheinlichkeitsfunktion $\| f \|$ haben. Dies trifft zu, wenn Stöße der Gasmoleküle unter sich unwahrscheinlich sind, und die räumliche Ausdehnung der Gasmoleküle ebenfalls keinen Einfluß auf die Wahrscheinlichkeitsfunktion $\| f \|$ hat. Deshalb muß bei zylindrischen Rohren der Molekularradius wesentlich kleiner als der Rohrradius und dieser wiederum sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge sein.

Die Zahl der Stöße der Moleküle auf die Flächeneinheit der Wand ist bekannt, nämlich

$$\frac{1}{4} \cdot c \cdot |\overline{w}|$$

$|\overline{w}|$ = mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle,
c = Konzentration = Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit.

Gesucht ist die Zahl der Moleküle, die pro Volumeneinheit die Wand stoßen. Trifft auf die Volumeneinheit die Rohrlänge $\| l \|$, so ist die Gesamtzahl der Stöße in der Volumeneinheit

$$\frac{1}{4} |\overline{w}| \cdot c \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot l; \quad R = \text{Rohrradius.}$$

Diese Zahl muß noch auf die Volumeneinheit

$$\pi \cdot R^2 \cdot l$$

bezogen werden, um die pro Volumeneinheit zum Stofftransport verfügbaren Moleküle zu erhalten. Den Ausdruck für $v(c)$ erhält man, wenn diese Zahl noch auf die Konzentration bezogen wird.

$$v(c) = \frac{1}{4} |\overline{w}| \frac{2 \pi \cdot R \cdot l}{R^2 \cdot \pi \cdot l} = \frac{1}{2} \frac{|\overline{w}|}{R} = \text{konst.}$$

Das mittlere Abstandsquadrat der Moleküle $\overline{s^2}$ bei Knudsenscher Molekularströmung ist aus der Literatur (vgl. [14]) bekannt:

$$\overline{s^2} = \frac{8}{3} R^2 = \text{konst.}$$

Deshalb ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten in Übereinstimmung mit Knudsen

$$D = \frac{1}{2} v \cdot \overline{s^2} = \frac{2}{3} R |\overline{w}|. \qquad [17]$$

Zusammenfassung

Die Arbeit geht von dem molekularen Vorgang bei einem Stofftransportvorgang aus und leitet aus ihm die Grundgleichung der Diffusion bei konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten ab. Dabei wurde derselbe Gedankengang benutzt, den Einstein (1) zur Berechnung des konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten aus dem mittleren Verschiebungsquadrat benutzt hatte. Für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich folgende Beziehung

$$D(c) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{dv(c)}{dc} \overline{s^2(c)} + v(c) \overline{s^2}(c) + v(c) \frac{d\overline{s^2}(c)}{d} c \right\},$$

wobei $v(c)$ die Platzwechselhäufigkeit und $\overline{s^2}(c)$ der Mittelwert der Quadrate der von einer Stelle mit der Konzentration $\| c \|$ zu erwartenden Verschiebungen ist. Für $v = \text{const}$; $\overline{s^2} = \text{const}$ ergibt sich die der Einsteinschen Formel analoge Beziehung für konstanten Diffusionskoeffizienten $D = \frac{1}{2} v \overline{s^2}$.

Schrifttum

1) Einstein, A., Ann. Phys. **17**, 549 (1905).
2) Kruyer, S., Proceedings; Series B; **56**, 3 (1953).
3) Jost, W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases (1953).
4) Smoluchowski, M. v., Ann. Phys. **21**, 756 (1906).
5) Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung (Leipzig 1912).
6) Chandrasekhar, Rev. Modern Phys. **15**, 1 (1943).

Aus den Laboratorien der Firma Kalle & Co. A.-G. Wiesbaden-Biebrich

Das Grenzflächenverhalten von Carboxymethylcellulose an Textilfasern

Von J. Stawitz, W. Klaus und H. Krämer

Mit 1 Abbildung und 3 Tabellen

(Eingegangen am 21. April 1956)

Die Literatur über das Verhalten der Carboxymethylcellulose (CMC) in wäßriger Lösung an Grenzflächen hat bereits erheblichen Umfang angenommen (1). Insbesondere interessiert in verschiedenen Industriezweigen (Textilindustrie, Papierindustrie, Waschmittelindustrie) das Verhalten der CMC gegenüber Faserstoffen. Als einen Beitrag hierzu teilten wir in den Wissenschaftlichen Kurzberichten dieser Zeitschrift Versuche unter Verwendung einer radioaktiv markierten CMC mit (2), über die nun im folgenden näher berichtet wird. Wir prüften die Frage, ob eine Adsorption von CMC an Textilfasern stattfindet, und zwar zunächst nur in Wasser ohne weitere Zusätze. Bei den bisher veröffentlichten Arbeiten über dieses Problem (3, 4) waren teils wichtige Fragen offen geblieben (1), teils Widersprüche aufgetreten.

Herstellung der markierten CMC

Um ein möglichst gleichmäßig verätherte und gut lösliches Produkt zu erhalten, wurde der Zellstoff in einem organischen Lösungsmittel-Gemisch alkalisiert und verätherte. Hierzu wurden 8,0 g Buchenholzzellstoff (gemahlen) in Benzol-Alkohol aufgeschlämmt und mit Natronlauge versetzt. Dieser Ansatz blieb zur Alkalisierung der Cellulose unter gelegentlichem Umrühren 1 Stunde bei 25° C stehen. 6,2 g Bromessigsäure, die durch zweimalige Destillation unter vermindertem Druck gereinigt worden waren, wurden in Benzol-Alkohol gelöst. Mit einem Teil dieser Lösung wurden nunmehr 1 mC Bromessigsäure —1—^{14}C (= 80 mg) gelöst und mit der übrigen Bromessigsäure vereinigt. Die Bromessigsäure-Lösung wurde unter ständigem Rühren zur Alkalicellulose gegeben. Die Verätherung erfolgte unter langsamer Steigerung der Temperatur, so daß nach 30 min 50° C erreicht waren. Diese Temperatur wurde 1½ Stunden gehalten. Während des Verätherungsprozesses wurde ständig gerührt. Die Reaktion wurde durch Neutralisation der überschüssigen Lauge beendet. Die CMC wurde mit 70 gew.%igem Methanol bis zur Salzfreiheit gewaschen. Die so erhaltene aktive CMC — etwa 10 g — hatte den Verätherungsgrad DS = ca. 0,7, den Polymerisationsgrad DP = ca. 500 und eine Gesamtaktivität von 0,75 mC, also eine spezifische Aktivität von 0,075 mC/g.

Methode der Konzentrationsbestimmung der CMC-Lösungen

Um die Konzentration der radioaktiven Lösungen zu messen, war es notwendig, die strahlende Substanz in dünner und gleichmäßiger Schicht auf Präparatträgern durch Eindampfen der Lösungen zu erhalten. Dies gelang auf die folgende Weise:

Es wurden jeweils 2 ml der Lösungen auf einem drehbaren Untersatz mit 2 Philips-Ultrarotlampen von 250 Watt eingedampft, wobei ein Abstand von ca. 10 cm vorlag. Durch Vorversuche war geklärt worden, daß man etwa 1,5 ml der wäßrigen CMC-Lösung auf 0,8 mm starke, kreisrunde (⌀ = 24 mm) einseitig polierte Aluminiumscheiben, die als Präparatunterlagen dienten, aus einer Bürette ausfließen lassen kann, ohne daß die Lösung über den scharfen Rand der Scheiben läuft. Mit diesem Kunstgriff war es möglich, Präparatträger ohne seitliche Begrenzung (wie z. B. einem erhöhten Rand) zu verwenden, wodurch vermieden wird, daß sich die konzentrierte Lösung gegen Schluß des Eindampfens an den Rand zurückzieht. Weiterhin zeigte sich, daß man Blasenbildung während des Eindampfens dadurch vermeiden kann, daß man nach jeder Präparatherstellung die drehbare Scheibe, auf der der Präparatträger während des Eindampfens liegt, durch eine gleiche Scheibe von Zimmertemperatur auswechselt, so daß Unterlage, Präparatträger und Lösung die gleiche Anfangstemperatur haben. Sobald etwa die Hälfte der zuerst aufgebrachten Lösung eingedampft war, wurde die restliche Menge von 0,5 ml zugegeben. In der Endphase des Eindampfens wurde der Präparatträger durch einen Motor mit stufenlos regelbarem Getriebe in Drehung versetzt, und zwar so, daß die Lösung jedesmal möglichst lang die ganze Platte bedeckte und dann gleichmäßig von der Mitte her antrocknete. Durch einen Blendschutz wurde vermieden, daß die Bürette von den Lampen erwärmt wurde. Die konzentrierteste Lösung, die bei der unten beschriebenen Eichung verwendet wurde, war 0,025%ig; daraus ergibt sich bei 4,5 cm² Präparatfläche eine maximale Schichtdicke der Präparate von 0,11 mg/cm². Bei dieser Schichtdicke findet praktisch keine Eigenabsorption statt (5).

Als Meßgerät für die Strahlung benutzten wir ein Methanzählrohr (Flow-Counter) der Firma Kurt Lange, Heidelberg, bei dem das Präparat direkt in das Zählrohr eingeschleust werden kann, wodurch jegliche Absorption der Strahlung durch ein Zählrohr-Fenster entfällt. Die Meßgeometrie beträgt bei diesem Apparat ca. 40%, d. h. es werden 40% von der gesamten Strahlung erfaßt, die von dem Präparat ausgesandt wird. Wasserdampf muß von dem Zählrohr ferngehalten werden, ebenso stäubende aktive Präparate, was wir bei den später zu besprechenden Arbeiten mit Faserfilzen berücksichtigen mußten.

Aufstellung der Eichkurve

Um die Abhängigkeit der radioaktiven Impulse pro Minute von der Konzentration der CMC-Lösungen zu ermitteln, stellten wir Eichlösungen folgender Konzentrationen her: 0,025%, 0,020%, 0,015%, 0,010%, 0,005%, 0,001%, 0,0005%, 0,0001%, 0,00005%, 0,00001%. Von diesen Lösungen wurden — wie beschrieben — Präparate angefertigt, und zwar bei den Konzentrationen bis herab zu 0,01% je 5 und von den restlichen je 3 Präparate. Bei Präparatstärken über 1000 Imp/min wurde die Zähldauer so gewählt, daß der statistische Fehler (Quadratwurzel aus der gesamten Impulszahl) kleiner als 1% war. Bei den Impulsraten unter 1000 Imp/min begnügten wir uns mit einer Zähldauer, die einen statistischen Fehler von 2—3% ergab. Die Zählergebnisse der Präparate jeder Lösung wurden in bezug auf den Zählverlust und den Nulleffekt korrigiert und gemittelt. Dieser Mittelwert ist mit einem mittleren Fehler

$$F = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

behaftet. Dabei zeigte sich, daß die in dieser Weise bestimmten Fehler größer als die statistischen waren. Das ist verständlich, weil in dem mittleren Fehler alle Unsicherheiten der Präparatherstellung, wie z. B. nicht ganz gleichmäßige Verteilung der aktiven Substanz

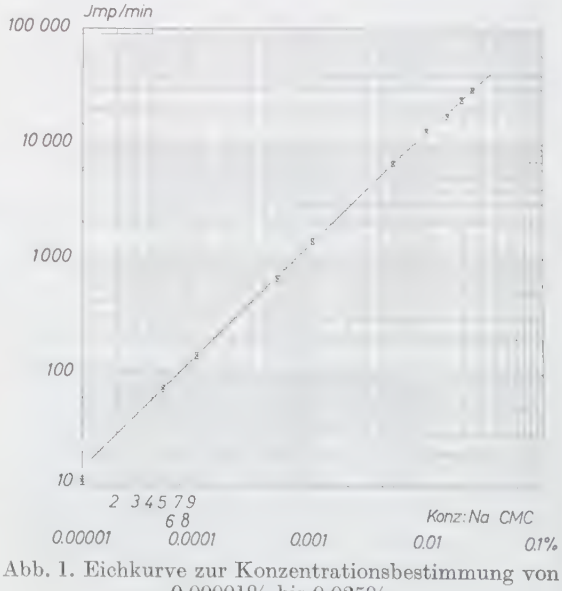


Abb. 1. Eichkurve zur Konzentrationsbestimmung von 0,00001% bis 0,025%

auf dem Präparatträger, enthalten sind. Zur Aufstellung der Eichkurve sind daher die mittleren Fehler zu verwenden. Sie betrugen bei den Konzentrationen von 0,025% bis 0,01% im Durchschnitt ± 1,7% und von 0,005% abwärts ± 6%. In der nachstehenden Tab. 1 sind die Eichwerte zusammengestellt:

Tabelle 1

Konzentration	Imp/min	
0,025%	29400	± 1,7%
0,020%	24000	
0,015%	17250	
0,010%	12700	
0,005%	6600	± 6%
0,001%	1350	
0,0005%	670	
0,0001%	137	
0,00005%	70	
0,00001%	11	

Im Bereich von 0,010% bis 0,025%, in dem die Ausgangskonzentration für unsere Versuche lag, ist der Fehler von ± 1,7% erträglich. Der größere Fehler im kleineren Konzentrationsbereich erklärt sich daraus, daß hier nur je 3 Präparate gemessen wurden. Abb. 1 zeigt die Eichkurve mit eingetragenen Fehlerintervallen in doppelt logarithmischer Darstellung. Man erkennt, daß die Impulsrate der Konzentration nahezu proportional ist, wie es bei unseren Präparatdicken nach Literaturangaben (5) zu erwarten war. Bei den späteren Konzentrationsbestimmungen mit Hilfe der Eichkurve wurden von den Lösungen mit Konzentrationen über 0,01% CMC wiederum je 5 Präparate und unter 0,01% CMC je 3 Präparate hergestellt. Die Einzelwerte wurden gemittelt und die Mittelwerte zur Konzentrationsbestimmung herangezogen.

Adsorptionsversuche mit Baumwollfasern

Die für den Adsorptionsversuch bestimmten Baumwollfasern wurden zunächst auf eine Länge von 1 mm geschnitten und danach mit 2%iger Natronlauge unter Stickstoff ausgekocht, neutral gewaschen und getrocknet. Anschließend extrahierten wir im Soxhlet nacheinander mit Benzol-Azeton 1 : 1, mit Methanol und mit Wasser und trockneten erneut.

5 g dieser Fasern wurden mit 250 g einer 0,020%igen CMC-Lösung in destilliertem Wasser, also im Flottenverhältnis 1 : 50, zusammengebracht und darin 1 Stunde lang bei 24° C kräftig gerührt. Danach trennten wir die Fasern mittels eines G2-Glasfilters von der Lösung und prüften diese auf ihre Aktivität:

Die Präparate der Ausgangslösung hatten eine Impulsrate von 24000 ± 400 Imp/min entsprechend einer Konzentration von 0,0200 ± 0,00035%. Nach dem Versuch hatten die aus der Lösung hergestellten Präparate eine Impulszahl von 24350 ± 400 Imp/min entsprechend einer Konzentration von 0,0203 ± 0,00035%. Die Fehler sind gleichgroß wie bei der Eichung, also ± 1,7%.

Die geringe Erhöhung der Konzentration beim Adsorptionsversuch entspricht dem „gebundenen Wasser" oder, anders ausgedrückt, dem „nichtlösenden Raum" der Baumwolle. Dieser beträgt unter den gegebenen Verhältnissen rund 60% (1, 6), wovon wir uns auch durch mikroskopische Beobachtung der Faserquellung überzeugten. Bei Anwesenheit von 5 g Baumwollfasern bedeutet dies den Entzug von 3 g Wasser aus 250 g der 0,0200%igen CMC-Lösung. Hierdurch wird die Konzentration auf 0,02025% erhöht.

Die Konzentrationserhöhung liegt innerhalb der Fehlergrenzen unserer Versuchsanordnung. Falls eine Adsorption von CMC wegen des Konzentrationsfehlers von $\Delta c = \pm 0{,}00035\%$ nicht beobachtet sein sollte, so könnte sie nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$(u \pm \Delta u) - (v \pm \Delta v) = (u - v) \pm \sqrt{\Delta u^2 + \Delta v^2}$$

höchstens einer Konzentrationsänderung von 0,0005% entsprechen. Bei 250 g Lösung sind das 0,00125 g CMC, oder 0,00025 g CMC pro Gramm der eingesetzten Baumwolle. Auf diesen Punkt kommen wir bei der Betrachtung der Faserkuchen noch zu sprechen.

Wiederholungsversuche, die wir zum Teil auch ohne die Vorbehandlung der Fasern mit Natronlauge durchführten, ergaben hiermit praktisch übereinstimmende Ergebnisse.

Spülversuch

Der nasse Faserkuchen, der nach dem oben beschriebenen Versuch auf der Fritte zurückblieb, wog 22,9 g. Wenn man hiervon die darin enthaltenen 5 g Fasern und deren nichtlösenden Raum (1, 6) von ca. 60% = 3 g abzieht, so entspricht dies 14,9 g Lösung mit 0,0203% CMC, also 0,00303 g CMC. Wir schlämmten den Filterrückstand mit 227,1 g Wasser an, verrührten gründlich, saugten wieder ab und erhielten praktisch die gleiche Faserkuchenmenge wie oben. Das Filtrat zeigte 1660 Imp/min oder 0,00124 ± 0,00007% CMC. Bei einer Gesamtmenge von 242 g Lösung der ersten Spülung entspricht dies 0,00300 g CMC.

Man erkennt daraus, daß sich der Filterkuchen ohne Verzögerung auswaschen läßt. Eine folgende Spülung unter gleichen Bedingungen bestätigte dieses Verhalten; hierbei ergaben sich 62 Imp/min entsprechend einer Konzentration von 0,000047 ± 0,000003% CMC, was wieder dem erwarteten Wert gleichkommt. Die 3. Spülung hatte eine Teilchenzahl von 6 Imp/min, also eine Konzentration kleiner als 10^{-5}, während eine 4. und 5. Spülung sich vom Nulleffekt nicht mehr abhoben.

Diskussion der obigen Befunde

Bartholomé und Buschmann [(3), siehe daselbst Abb. 6] hatten angegeben, daß bei einem Flottenverhältnis von 1 : 200 und einer CMC-Konzentration von 0,02% ca. 0,007 g CMC pro Gramm Baumwolle adsorbiert werden. Auch unter unseren etwas abgeänderten Versuchsbedingungen war ein etwa gleichgroßer Wert zu erwarten. Wir fanden

dagegen keinerlei Adsorption, obwohl mit unserer Methode bedeutend kleinere Mengen hätten erkannt werden müssen.

Die Erfassungsgrenze bei unserer Versuchsmethode beträgt, wie oben dargelegt, 0,00025 g CMC pro Gramm Baumwolle. [Hierbei ist der nichtlösende Raum der Baumwolle (1, 6) nicht berücksichtigt, da er sich rechnerisch ausschalten läßt, wie oben gezeigt wurde.] 0,00025 g CMC können bei flacher Aneinanderlagerung der Moleküle eine Fläche von $3{,}4 \cdot 10^{19}$ Å^2 bedecken. Diese Fläche ergibt sich aus den Dimensionen des Einzelmoleküls ($10 \cdot 5 \cdot 500$ Å^2), aus dem Molekulargewicht der verwendeten CMC = 109000 und der Loschmidtschen Zahl nach der Formel

$$F = \frac{0{,}00025 \cdot 25000 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{109000} \text{ Å}^2 = 3{,}4 \cdot 10^{19} \text{ Å}^2.$$

Nun besitzt Baumwolle, die ähnlich wie bei unseren Versuchen mit Natronlauge und mit Lösungsmitteln vorbehandelt wurde, eine „innere" Oberfläche von $7 \cdot 10^{21}$ Å^2/g (7). Dieser Wert ergab sich aus Messungen der Gasadsorption. Stüpel (8) kommt auf einem anderen Wege zu dem ähnlichen Ergebnis, daß die der Bedeckung mit waschaktiver Substanz zugängliche „aktive" Oberfläche $1{,}35 \cdot 10^{21}$ Å^2/g beträgt. Kling (9) berechnet die „äußere" Oberfläche zu $1{,}5 \cdot 10^{19}$ Å^2/g; dieser Wert stellt die Oberfläche der einzelnen Fasern dar.

Man erkennt daraus, daß die obengenannte, als Versuchsfehler zur Diskussion stehende Menge von 0,00025 g CMC pro Gramm Baumwolle im Falle einer Adsorption für eine bimolekulare Bedeckung der „äußeren" Oberfläche ausreichen würde. Eine Verfeinerung der Methode wäre möglich. Wir haben jedoch darauf verzichtet, da wir in der nachfolgend beschriebenen Untersuchung der Faserkuchen einen Beweis fanden, daß selbst eine monomolekulare Bedeckung nicht anzunehmen ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich aus der Messung der Konzentrationsänderung von CMC-Lösungen bei Berührung mit Baumwolle ein Grenzwert ergab, der gegenüber den bisher vorliegenden quantitativen Angaben für den adsorbierten Betrag (3) um eine Größenordnung kleiner ist.

Untersuchung des Faserrückstandes

Den bisherigen Betrachtungen lagen Konzentrationsbestimmungen an CMC-Lösungen zugrunde. Nunmehr sollen Messungen der Faserfilze besprochen werden, welche beim Filtrieren der Lösungen auf der Nutsche zurückblieben.

Hierzu wurde von feuchten Faserkuchen nach entsprechender Zerteilung eine solche Menge eingewogen, daß nach dem Trocknen auf Aluminiumscheiben mit erhöhtem Rand jeweils 50 mg Fasersubstanz pro 4,5 cm^2 des Präparatträgers vorlagen (11 mg/cm^2). Um ein Verstäuben im Zählrohr zu vermeiden, wurden die getrockneten Fasern mit einer 0,5%igen Zaponlacklösung durchfeuchtet, gleichmäßig angedrückt und erneut getrocknet. Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß die geringe Lackmenge keinen Einfluß auf die Impulszahl ausübt.

Das Arbeiten mit gleicher Schichtdicke war notwendig, weil sich die CMC beim Trocknen in der obersten Zone des Filterkuchens anreichert (10). Es ist also nicht möglich, nur die spezifische Aktivität zu berücksichtigen, also bei „unendlicher Schichtdicke" erfolgreich zu messen.

Bei den eingangs geschilderten Versuchen — mit 250 g einer 0,02%igen CMC-Lösung und 5 g Baumwolle und anschließender wiederholter Spülung der Fasern — sanken die Aktivitäten der Fasern während der ersten Spülungen sehr schnell, d. h. entsprechend der fortschreitenden Verdünnung der anhaftenden CMC-Lösung. Von der 3. Spülung an blieb jedoch ein praktisch konstanter Restbetrag von etwa $10 \pm 1{,}5$ Imp/min über dem Nulleffekt. Die schwach aktiven Faserpräparate wurden 3mal je 30 min lang gezählt und diese Meßreihe zwischen zwei Nulleffektsbestimmungen eingeschlossen. Die Messungen der Präparate und des Nulleffektes hatten einen statistischen Fehler von $\pm$ 1 Imp/min. Im Durchschnitt betrug der Nulleffekt 17 Imp/min.

Wir wiederholten den Versuch mit Lösungen, die mehrfach mit Baumwollfasern verrührt und filtriert worden waren, um ein Festhalten von CMC-Quellkörpern im Faserbrei auszuschließen, die eventuell in den Lösungen in kleinster Menge vorhanden gewesen sein könnten. Auch diese Lösungen ergaben mit frischen Baumwollfasern und sogar nach 10maligem Spülen den genannten Restbetrag, welcher selbstverständlich bei weitem nicht für eine monomolekulare Bedeckung der Fasern ausreichen würde. Nach unserer Ansicht handelt es sich dabei um „Occlusionen" an Faserspalten (1).

Um die Restmenge von CMC, die wie oben mitgeteilt auf den Fasern verbleibt, nähen bestimmen zu können, führten wir eine Eichung von Faserpräparaten in der Weise durch, daß wir 50 mg Fasern auf den Präparatträgern mit bekannten CMC-Mengen tränkten, trockneten und in der beschriebenen Weise fixierten und die Impulszahl bestimmten. Tab. 2 zeigt die dabei erzielten Ergebnisse und die statistischen Fehler.

Tabelle 2
Fasereichung mit je 50 mg Fasern

Vorgelegte CMC-Menge in γ pro g Baumwolle	Imp/min
1000 γ/g	1810 ± 20
500 „	920 ± 10
100 „	170 ± 4
50 „	88 ± 3
20 „	36 ± 1,5
10 „	15 ± 1,5

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß die Impulsraten dem CMC-Gehalt der Fasern annähernd proportional sind.

In einer weiteren Versuchsreihe variierten wir die Fasermenge und hielten die CMC-Konzentration konstant bei 100 γ CMC pro Gramm Baumwolle (Tab. 3):

Tabelle 3
Impulsraten bei 100 γ CMC/g Fasern

Fasergewichte	Imp/min
20 mg	68 ± 2
40 „	146 ± 4
60 „	218 ± 4
80 „	291 ± 5

In diesem Ergebnis, das zwischen Impulsrate und Fasergewicht ebenfalls Proportionalität zeigt, kommt die oben erwähnte Tatsache zum Ausdruck, daß die CMC-Moleküle beim Trocknen in die oberste Zone der Faserpräparate wandern. Dieses Verhalten konnten wir auch durch einen Modellversuch mit übereinandergelegten Filtrierpapierscheiben bestätigen. Die Selbstabsorption der ^{14}C-Strahlung im Faserpräparat, die bei den verwendeten Schichtdicken deutlich in Erscheinung treten müßte, ist daher nicht zu beobachten. Die Wanderung der CMC beim Trocknen konnten wir auch bei analogen Versuchen z. B. mit 20 γ CMC/g Fasern feststellen.

Dagegen sind die obenerwähnten, offenbar occludierten Restmengen nicht auf der Faser beweglich, wie durch einen Spülversuch nachgewiesen werden konnte, bei dem je ein Präparat von 40 mg und von 80 mg Fasern gemessen wurde. In diesem Fall waren die Impulsraten der Präparate verschiedenen Gewichts praktisch gleich und von der oben angegebenen Größe (ca. 10 Imp/min).

Da aus der Fasereichung zu entnehmen ist, daß einer CMC-Konzentration von 10 γ/g Baumwolle eine Impulsrate von 15 Imp/min entspricht, so beträgt die „occludierte" Restmenge, die im Mittel einen Zähleffekt von 10 Imp/min ergibt, rechnerisch etwa 7 γ CMC pro Gramm der eingesetzten Baumwolle. (Es ist noch zu bemerken, daß wir auch bei Baumwoll-Gewebestücken einen etwa gleichgroßen Restbetrag fanden.) Da die Wanderung der CMC beim Trocknen zu einer Anreicherung in der oberen Zone führt, ist die gefundene Zahl = 7 γ, die dem nichtwandernden occludierten Betrag entsprechen soll, nur ein unterer Grenzwert. Wir möchten daher auf Grund des bisherigen Versuchsmaterials nur die Größenordnung der „Occlusion" angeben, und zwar mit 10 γ CMC/g Baumwolle.

Es ist auffällig, daß, wie mitgeteilt, die großen CMC-Moleküle beim Trocknen intensiv wandern. Dies ist auch bei CMC-Konzentrationen der Fall, die einem Fünftel bis Zehntel der für monomolekulare Bedeckung der Fasern erforderlichen Menge entsprechen. Wenn wir auch bei erhöhter Temperatur trockneten, so ist doch daraus zu schließen, daß keine Adsorption von CMC an Baumwolle stattfindet. (Bei der praktischen Anwendung von CMC ist ebenfalls meist mit erhöhten Temperaturen zu rechnen.)

Versuche mit Azetatseide, Perlon und Wolle

Mit diesen Fasern wurde in analoger Weise, wie bei Baumwolle geschildert, gearbeitet. Eine Adsorption konnte nicht festgestellt werden. Wegen der Ähnlichkeit der Ergebnisse mit denen der Baumwoll-Versuche, auch bei der Spülung, verzichten wir auf eine zahlenmäßige Darstellung. In den Filterrückständen konnten wir wie bei Baumwolle geringe Restaktivitäten finden, die bei fortgesetztem Spülen nicht abnahmen. — Zum Fixieren der Fasern benutzten wir im Fall der Azetatseide eine Kautschuklösung in Benzol.

Wir danken Herrn Dr. Deile, dem Leiter des Physikalischen Laboratoriums der Firma Kalle & Co., für die Unterstützung bei dieser Arbeit, ebenso den Herren Dr. Teske und Dr. Wagenknecht vom Isotopen-Laboratorium der Farbwerke Hoechst für ihre Mithilfe bei der Herstellung der markierten CMC auch an dieser Stelle verbindlich. Herrn P. Höpfner, unserem Chemotechniker, möchten wir für seine sachverständige und unermüdliche Mitarbeit unsere besondere Anerkennung aussprechen.

Zusammenfassung

Es wurde untersucht, ob Carboxymethylcellulose (CMC) aus wäßriger Lösung an Textilfasern, speziell an Baumwolle, adsorbiert wird. Wir verwendeten hierzu eine klar lösliche, radioaktive CMC mit einer spez. Aktivität von 0,075 mC/g. Auf Grund der Messung der Konzentrationsänderung, welche die CMC-Lösungen bei der Berührung mit den Fasern erfuhren, konnte keine Adsorption festgestellt werden. Dabei lag die Fehlergrenze unserer Methode (0,00025 g CMC/g Baum-

wolle) um eine Größenordnung niedriger als der Betrag, der aus einer früheren, quantitativen Untersuchung (3) als adsorbierte Menge hervorging.

Beim Vermischen von CMC-Lösungen mit Baumwollfasern und Eindampfen beobachteten wir ein intensives Wandern der CMC in Richtung auf die Oberfläche der Faserschicht. Dies fand auch bei CMC-Konzentrationen statt, bei denen nur ein Bruchteil der „äußeren" Oberfläche monomolekular hätte bedeckt werden können, so daß die Frage, ob eine Adsorption von CMC an Baumwolle stattfindet, mit Sicherheit verneint werden kann.

Wir fanden dagegen, daß ein Restbetrag von CMC in der Größenordnung von 10 γ je Gramm Baumwolle durch fortgesetztes Spülen nicht entfernt werden kann. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um eine Occlusion handelt.

An Azetatseide, Perlon und Wolle fanden wir prinzipiell gleiche Ergebnisse.

Schrifttum

1) Stawitz, J. und W. Klaus, Fette-Seifen-Anstrichmittel **58**, 45 (1956).
2) Stawitz, J., W. Klaus und H. Krämer, Kolloid-Z. **142**, 166 (1955).
3) Bartholomé, E. und K. F. Buschmann, Melliand-Textilber. **30**, 249 (1949).
4) Stüpel, H. und E. Rohrer, Fette–Seifen–Anstrichmittel **56**, 588 (1954).
5) Calvin, M. und Mitarb., Isotopic Carbon, S. 27ff. (New York 1949). — Hsiao, L. und H. N. Dunning, J. Phys. Chem. **59**, 362 (1955).
6) Treloar, L. R. G., Trans. Faraday Soc. **49**, 816 (1953).
7) vgl. Moll, W. L. H., Kolloid-Z. **138**, 114 (1954).
8) Stüpel, H., Melliand-Textilber. **32**, 941 (1951).
9) Kling, W., Melliand-Textilber. **28**, 427 (1947).
10) vgl. Haas, H., Melliand-Textilber. **34**, 67 u. 139 (1953).

From the Institute of Science and Technology, University of Tokyo (Japan)

The Action of Surface Active Large Ions on the Stability of Hydrophobic Colloids*)

By Bun-ichi Tamamushi

With 1 figure and 13 tables

(Received February 25, 1956)

Introduction

As classical studies indicate, the stability of hydrophobic colloids is influenced by the adsorption of ions of counter charge and an equal amount of discharge of colloid particles is effectuated by an equivalent of adsorbable ions. Thus the coagulation value of electrolytes having ions of different charges but of similar adsorbability decreases regularly with the amount of charge of ions, while the coagulation value of electrolytes having ions of the same charge but of different adsorbability decreases regularly with their surface activity, and consequently with their molecular size.

The former regularity was successfully demonstrated by Matsuno (1) in the case of the coagulation of arsenic sulphide sol by a series of cobalt amine complex salts, while the latter regularity was demonstrated by Freundlich and Nathansohn (2) in the case of the coagulation of arsenic sulphide sol by primary, secondary, tertiary and quaternary amine salts as well as in the case of the coagulation of iron oxide sol by homologous fatty acid salts.

The latter experiment was not however extended to the action of the salts with carbon atoms more than five in a chain. It was considered to be interesting to make experiments of the latter type with cationic or anionic soaps of larger molecular size and higher solubility, which are now available as pure compounds for scientific purposes. Thus we carried out the experiment on the action of cationic soaps ("Zephirol", dodecyl trimethyl ammonium chloride, dodecyl dimethyl methoxybenzyl ammonium chloride, etc.) upon negative colloids (gold and arsenic sulphide) on one hand, and the action of anionic soaps (sodium dodecyl sulphate, and its homologues) on positive colloids (iron oxide) on the other. It was found that the large ions of those soaps not only act to coagulate sols at their lower concentrations but also to peptize the coagulum at their higher concentrations; in other words, the coagulation takes place in a certain range of the concentration of soaps.

In this paper our experimental results will be summarized, on the basis of which a consideration concerning the mechanism of the observed phenomena will be discussed.

*) A part of this work was done by the present author during the war-time at Nezu Chemical Laboratory, Tokyo, in collaboration with K. Sato and Masako Nagai, which was reported at the meeting of the Chemical Society of Japan in 1946 but yet unpublished. The work has been extended by K. Meguro and T. Kondo in the same laboratory whose contributions have been published in J. Chem. Soc. Japan **76**, 642 (1955); **77**, 77 (1956). The present paper is based on the experimental data obtained by the above mentioned as well as other collaborators of the author.

Experimental

1. The action of cationic soaps on the stability of negative colloids

As negative hydrophobic colloids we used gold sols prepared by the Zsigmondy method (3) and arsenic sulphide sols prepared by the method of Freundlich and Nathansohn (2). As cationic soaps we first used "Zephirol" of I. G., i. e. a mixture of alkyl dimethyl benzyl ammonium chlorides, and later, pure samples of dodecyl trimethyl ammonium chloride and dodecyl dimethyl methoxybenzyl ammonium chloride.

Table 1
Action of "Zephirol" on Gold-Sol

Dilution of soap solution	Color of sol after 30 m.	24 h.
without soap	r.	r.
10,000,000	r.	r.
1,000,000	p.	p.
100,000	p.	v.
10,000	b.v.	+
2,000	b.v.	+
1,000	b.v.	+
100	p.	v.
10	r.	r.
1	r.	r.

r.: red, p.: pink, b.v.: bluish violet, +: means that precipitation took place.

Table 2
Action of "Zephirol" on Ag_2S_3-Sol

Dilution of soap solution	Change of state after 30 m.
100,000	—
10,000	—
1,000	—
100	+
10	*
1	x

—: no change, +: precipitation, *: turbidity increase, x: peptization.

Table 3
Action of Dodecyl Dimethyl Methoxybenzyl Ammonium Chloride on Gold-Sol

Conc. of soap solution (mole/l)	Color of sol after 30 m.	24 h.
0.0001	r.	r.
0.0002	r.	r.
0.0010	l.v.	l.v.
0.0025	l.v.	l.v.
0.0033	l.v.	l.v.
0.005	l.v.	l.v.
0.006	l.v.	v.
0.008	v.	v.
0.010	v.	v.
0.012	r.	r.
0.016	r.	r.
0.025	r.	r.

r.: red, l.v.: light violet, v.: violet.

10 ccm of the colloidal solution was mixed with an equal volume of the soap solutions of various concentrations; the mixture, after having been once shaken, was kept quiet at the room temperature. The change of the color or turbidity was observed after 30 minutes and 24 hours. The results of the observation are shown in table 1, 2, and 3.

As these tables indicate, negative colloids loose their stability, under the influence of cationic soaps, at a certain range of the soap concentration, but they recover their stability at higher concentrations of the soap.

2. The action of anionic soaps on positive colloids

As positive colloids we used iron oxide sols prepared by the method of Graham or that of hydrolysis (4) and purified by means of electrodialysis or ion-exchange resins (IR 120 and IRA 410). As anionic soaps we first used a series of sodium salts of fatty acids prepared from the pure fatty acids of Merck or Kahlbaum, and afterwards a series of sodium alkyl sulphates, namely, sodium butyl sulphate (SBS), sodium octyl sulphate (SOS) and sodium dodecyl sulphate (SDS), prepared from the corresponding pure higher alcohols.

10 ccm of the sol was mixed with an equal volume of soap solutions of various concentrations; the mixture, after having been once shaken, was kept quiet at the room temperature. The change of the state of the sol was observed after 24 hours. The results are summarized in table 4 and 5.

Table 4
Action of Sodium Salts of Fatty Acids on Fe_2O_3-Sol

Conc. (mole/l)	Acetate	Propionate	Capronate	Laurate	Palmitate	Oleate	Stearate
0.00005					—		—
0.0001					—		—
0.0002				—	—	—	*
0.0004				—	—	*	*
0.0008	—	—	—	*	*	*	*
0.0015	—	—	—	*+	*	*+	*
0.003	—	*+	*+	*+	*	+	+
0.006	*+	*+	*+	+	+	+	+
0.0125	+	+	+	+	+	+	+
0.025	+	+	+	+	+	x+	x+
0.05	+	+	+	x+	x+	x+	x+
0.1	+	+	+	x+	x	x+	
0.2	+	+	+	x+		x+	
0.4	+	+				x	
0.8	+	+					
1.6	+						

—: stable, +: coagulation, *: turbidity increase, *+: turbidity increase and afterwards coagulation, x: peptization, x+: partial peptization.

These tables show, that the coagulation value of the sodium salts of fatty acids or alkyl sulphuric acids decreases with the number of carbon atoms of the compounds

and further that the peptizing action comes into play with the compounds whose carbon atom number is greater than twelve.

Table 5
Action of Sodium Alkyl Sulphates on Fe_2O_3-Sol

Conc. (mole/l)	SBS	SOS	SDS
0.0001			—
0.0002		—	—
0.0005		—	*
0.001		—	*+
0.002		—	+
0.005		*	+
0.01	—	*+	+
0.02	—	+	+
0.05	—	+	+
0.1	—	+	x
0.2	—	+	
0.5	*+		
1.0	*+		
2.0	+		
5.0	+		

—: stable, +: coagulation, *: turbidity increase, *+: turbidity increase and afterwards coagulation, x: peptization.

3. The action of soaps on the stability of colloids in the existence of inorganic salts

In order to examine whether cationic or anionic soaps have a protective or sensitizing action upon colloids, the following experiments have been carried out.

We mixed the gold sol with the equal volume of the "Zephirol" solution of the dilution of 1000,000 and 10, whereby both mixtures resulted as stable red sols. Then we added to these sols potassium chloride in various concentrations and observed the change of colors of the mixtures. The control experiment was made with the sol without adding soap. The result is shown in table 6. The similar experiments were made with As_2S_3- and Fe_2O_3-sol, the results being shown in table 7 and 8 respectively.

Table 6 and 7 indicate, that the positive soap possesses a protective action at its higher concentrations, whereas it exhibits a sensitizing action at its very low concentrations.

Table 6
Action of "Zephirol" on Gold-Sol in Existence of KCl

KCl (millimole/1)	Without soap		With soap dil. 1000,000		With soap dil. 10	
	30 m.	24 h.	30 m.	24 h.	30 m.	24 h.
0	r.	r.	r.	r.+	r.	r.
0.5	r.	r.	r.	r.+	r.	r.
1	r.	r.	r.	r.v.+	r.	r.
2	r.	r.	r.v.	+	r.	r.
5	r.v.	r.v.	r.v.	+	r.	r.
10	r.v.	r.v.	r.v.	+	r.	r.
20	v.	+	v.	+	r.	r.
50	v.	+	v.	+	r.	r.
100	v.	+	v.	+	r.	r.v.+
200	v.	+	v.	+	r.v.	r.v.+

r.: red, r.v.: redish violet, v.: violet, +: coagulation.

Table 7
Action of "Zephirol" on As_2S_3-Sol in Existence of KCl

KCl (millimole/1)	Without soap	With soap dil. 20,000	With soap dil. 2
0.5	—	+	—
1	—	+	—
2	—	+	—
5	—	+	—
10	—	+	—
20	*	+	—
50	*	+	—
100	+	+	—
200	+	+	—
300	+	+	—
600	+	+	*

—: stable, *: turbidity increase, +: coagulation.

Table 8 shows that sodium oleate plays a sensitizing action at all concentrations. The protective action did not come into play in this case at the concentration range studied. This action would have taken place at higher concentrations of the soap, which, however, could not be realized owing to the limit of solubility of the soap.

4. The reversal of the charge of colloid particles by surface active ions

The change of the stability of colloidal solutions by soaps should be primarily due to the discharge or charge of colloid particles,

Table 8
Action of Sodium Oleate on Fe_2O_3-Sol in Existence of NaCl

NaCl (millimole/1)	Concentration of soap (mole/1) 0		0.1		0.2		0.4		0.8	
	30 m.	24 h.	30 m.	24 h.	30 m.	24 h.	30 m.	24 h.	30 m.	24 h.
0	—	—	*	*	*	*	*	*	*	+
1			*	*	*	*	*	*	*	+
5	—	—	*	*	*	*	*	+	*	+
10			*	*	*	*	*			
25	*	+	*	+	*	+	*	+	+	+
50	*	+	*	+	*	+	+	+	+	+
75	+	+	*	+	*	+	+	+	+	+
100	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

—: stable, *: turbidity increase, +: precipitation.

which would have been demonstrated by the electrophoretic measurement. The measurement was made with the arsenic sulphide sol in the presence of dodecyl trimethyl ammonium chloride in various concentrations, the electrophoretic velocity of the particles being observed by means of a usual type electrophoresis apparatus, and ζ-potential calculated by the following relation:

$$\zeta = \frac{C\eta u}{\varepsilon E} = \frac{4\pi \cdot 0.0105}{80\,E} \cdot (300)^2 u,$$

in which C a constant, η the viscosity of the medium, u the velocity of the particle ($cm \cdot sec^{-1}$), E the strength of the electric field ($volt \cdot cm^{-1}$), and ε the dielectric constant of the medium. The result is shown in table 9.

Table 9
Electrophoresis of As_2S_3-Sol in Presence of Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride

Applied voltage at electrode (v)	Concentration of soap solution (mole/l)	Mobility (cm/sec)	Sign of charge	ζ (mv)
130	original	1.94×10^{-4}	(—)	28.8
130	1×10^{-7}	1.05×10^{-4}	(—)	15.5
130	1×10^{-6}	0.93×10^{-4}	(—)	13.8
130	1×10^{-5}	0	(±)	0
130	1×10^{-4}	0.82×10^{-4}	(+)	12.1
130	1×10^{-3}	0.93×10^{-4}	(+)	13.9

As this table indicates, the electrokinetic potential (ζ) of the colloid particle decreases first with the increase of the concentration of the soap until it becomes zero where flocculation takes place, and then increases again at higher concentrations of the soap, the sign of the electric charge of the particle being thereat reversed.

The same measurement and calculation were carried out with the iron oxide sol under the action of sodium dodecyl sulphate, the result of which being shown in table 10.

Table 10
Electrophoresis of Fe_2O_3-Sol in Presence of Sodium Dodecyl Sulphate

Applied voltage at electrode (v)	Concentration of soap solution (mole/l)	Mobility (cm/sec)	Sign of charge	ζ (mv)
130	original	5.29×10^{-4}	(+)	78.3
130	2.5×10^{-5}	3.70×10^{-4}	(+)	54.8
130	1×10^{-4}	1.48×10^{-4}	(+)	21.9
130	3.75×10^{-4}	0	(±)	0
130	5×10^{-4}	0	(±)	0
130	1×10^{-3}	3.08×10^{-4}	(—)	45.6
130	2.5×10^{-3}	4.11×10^{-4}	(—)	60.9

We find here too a quite similar variation of the electrokinetic potential as well as the reversal of the charge of the colloid particles with the increase of the soap concentration.

5. The peptizing action of non-ionic soaps and ionic soaps of different electric charge

The coagulum obtained by the interaction of colloids with anionic or cationic soaps was found to be highly hydrophobic and rather oleophilic, which was proved in the following way.

We mixed 2 ccm of the iron oxide sol with an equal volume of 1 mM solution of SDS, whereby the coagulum was formed. On shaking this mixture with a small amount of benzene, we could observe that the coagulum came into the benzene phase. Moreover, the coagulum was peptized not only by the addition of an excess of the same soap as that used in the coagulation experiment but also by the addition of a soap of the opposite sign such as dodecyl pyridinium bromide (DPB) as well as a non-ionic detergent such as polyoxyethylene dodecylalcohol ether (PDE). Table 11 and 12 show the result.

Table 11
Peptizing Action of DPB on Fe_2O_3-SDS Complex

Conc. of DPB (mole/l)	State of mixture
0.0005	x+
0.002	x+
0.01	x+
0.02	x+
0.05	x

x+: partial peptization, x: complete peptization.

Table 12
Peptizing Action of Polyoxyethylene Dodecylalcohol Ether on Fe_2O_3-SDS Complex

Conc. of soap (mole/l)	Soap PDE-2	PDE-4	PDE-6
0.005	+	+	+
0.01	+	+	+
0.02	+	+	+
0.05	+	+	*
0.1	+	*	x

+: coagulation, *: turbidity increase, x: peptization.

In table 12, PDE-2, PDE-4 and PDE-6 mean polyoxyethylene dodecylalcohol ethers prepared by the reaction of dodecylalcohol with ethylene oxide in the proportions of 1 : 2, 1 : 4 and 1 : 6 respectively.

It is to be mentioned in table 12 that the non-ionic soaps of lower molecular weight were not effective in the peptization; the peptizing action appeared with the soap of higher molecular weight, PDE-6. The peptized sols made by the action of DPB or PDE-6 were found to be the same in their colors and transparency as the original sol.

The electrophoretic observation with these peptized sols gave the result shown in table 13.

Table 13
Charge Reversal of Fe_2O_3-Particles

Sol	Sign of charge
Original sol	(⊥)
Sol peptized by excess SDS	(—)
Sol peptized by DPB	(⌐)
Sol peptized by PDE-6	(⌊)

This result indicates that the particles are charged with the same electric charge as that of the peptizing agent.

The sol peptized by DPB was proved sensitive against anions like sulphate ion whereas the sol peptized by PDE-6 was proved very stable against both cations and anions: namely, the former sol lost its stability by the addition of 0.1 mM potassium sulphate, while the latter was stable against even 500 mM potassium sulphate.

Considerations on the mechanism of the observed phenomena

On the ground of the above described experimental results we propose the following mechanism for the change of the state of the hydrophobic colloids under the action of soaps.

The positive or negative pole of a long chain ion will be attracted to the surface of colloid particles having the charge of the opposite sign mainly by electrostatic attractive forces and thus the monolayer of the orientated large ions will be formed: the particles will be thus discharged and at the same time become highly hydrophobic. Consequently, they coalesce to each other, which corresponds to the stage of flocculation. When the soap concentration increases further, the second adsorption layer will be built up by the van der Waals attraction forces between long carbon chains. Thus, the reversely orientated layer of long chain ions will be formed as the second adsorption layer and the particle will be charged again and become hydrophilic. This latter mechanism corresponds to the stage of peptization.

As the building up of the second adsorption layer is controlled mainly by the van der Waals attraction forces between carbon chains, the soaps of the opposite charge or those of no charge can equally be effective in causing peptization as the soap first used as a coagulant. The mechanism here proposed may be illustrated in the above diagram.

For the building up of the second adsorption layer, the van der Waals attraction forces between carbon chains should be fairly

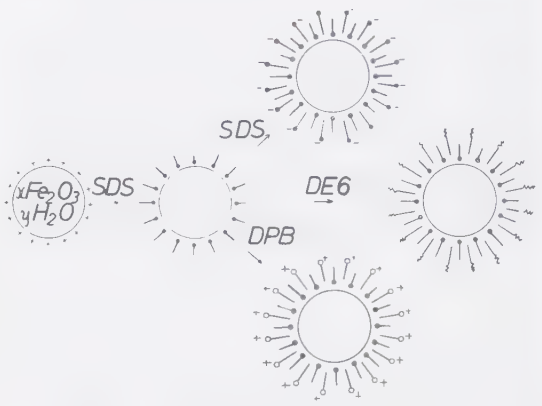


Fig. 1. Diagram of adsorption of soap

strong, so that the soaps with longer chains of carbon atoms more than twelve can be effective in the peptizing action. The cationic or anionic soaps with such a long straight chain are generally known to be capable of micelle formations in the bulk solution at any concentrations greater than the critical micelle concentration (5). The energy required for the building up of the second adsorption layer at a solid-liquid interface may be comparable to that of the micelle formation in the bulk.

It is to be mentioned here that a similar mechanism has been proposed for the phenomena observed in the interaction of detergent ions with proteins (6). In such cases, however, there has been noticed that a certain stoichiometric relationship holds generally between the quantities of detergents necessary for the formation of the first and second adsorption layers respectively, while in the case of the interaction of detergent ions with hydrophobic colloids, there have not been found such specific relationships. The nature of the adsorption forces between the protein molecules and detergent ions may be considered chemical as the adsorption will take place at certain specific groups of macromolecules, whereas the adsorption of detergent ions on the surface of inorganic colloids will take place more or less non-specifically.

Summary

1) The action of cationic soaps ("Zephirol" and others) on the stability of negative colloids (Au-, As_2S_3-sol), and that of anionic soaps (sodium alkyl sulphates and others) on the stability of positive colloids (Fe_2O_3-sol) have been studied.

2) It was found that coagulation took place in the mixture of colloid and soap and the coagulation value of the soap decreased regularly with the increase of the surface activity and consequently with molecular size of the soap.

3) It was further found that the coagulum once formed was peptized at higher concentration of the soap, provided that the soap molecule contained a chain of more than twelve carbon atoms.

4) In some cases, the sensitizing as well as protective actions of cationic and anionic soaps upon hydrophobic colloids have been demonstrated.

5) The peptization took place not only with the excess of the same soap used in precipitation but also with the soap of the opposite sign or non-ionic character.

6) A mechanism for the process of coagulation and peptization has been proposed.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Wirkung der Kationseifen („Zephirol" usw.) auf die Stabilität der negativen Kolloide (Au-, As_2S_3-Sol) und die der Anionseifen (Natrium-Dodecyl-Sulfat, usw.) auf die Stabilität der positiven Kolloide (Fe_2O_3-Sol) untersucht.

2. Es wurde festgestellt, daß Flockung Mischung von Sol und Seife stattfindet und der Flockungswert der Seife mit steigender Oberflächenaktivität bzw. Größe der Seifenmoleküle regelmäßig abnimmt.

3. Es wurde weiter gefunden, daß die ausgefallenen Gele durch weiteren Zusatz an Seife peptisiert werden, wenn das Seifenmolekül eine Alkylkette von mehr als 12 Kohlenstoffatomen enthält.

4. In einigen Fällen wurden die Sensibilisierung und Schutzwirkung der Kation- bzw. Anionseifen auf Kolloide demonstriert.

5. Es wurde festgestellt, daß die Peptisation nicht nur durch den Überschuß gleicher Seife, die für die Flockung gebraucht wurde, sondern auch durch andere Seifen von ionischen oder nichtionischen Charakter hervorgerufen wird.

6. Ein Mechanismus für die Flockungs- und Peptisationsprozesse wurde angegeben.

References

1) Matsuno, K., J. College of Science, Imp. Univ. Tokyo **41**, Art. 11 (1921).

2) Freundlich, H. and A. Nathanson, Kolloid-Z. **23**, 258 (1921).

3) Zsigmondy, R., Liebigs Ann. **301**, 1898 (1929).

4) Ostwald Wo., Kleines Praktikum der Kolloidchemie Vers. 20, 22 (Dresden u. Leipzig 1922).

5) McBain, J. W., Colloid Science p. 253 (Boston 1950).

6) Pankhurst, K. G. A. and R. C. M. Smith, Trans. Faraday Soc. **40**, 565 (1944); **41**, 630 (1945); Surface Chemistry p. 109 (London 1940); K. Tamaki and B. Tamamushi, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 555 (1955).

From the Chemistry Department, K. College, Berchampur, Ganjam Dt., Utkal University, Orissa (India)

The Change of Surface Tension of Aerosol O.T. Cent % Solution

By R. S. Roy)*

With 5 figures

(Received May 15, 1956)

1. Introduction

Gibbs (1) pointed out that the depression of surface tension of a liquid by the addition of traces of a surface active agent is due to considerable adsorption of the substance on the surface of the liquid. Sometimes the adsorption in the surface may in some concentrations differ from the calculated from the Gibbs equation as usually applied, sometimes even in sign (2, 3). In the case of typical detergents in very dilute solution the surface tension of water is drastically reduced. Palmer (4) has shown that an increase in p_H has only a small effect on solutions of detergents of the sulphonated alcohol type (except Igepon T) but a large effect on sodium oleate solution. Ekwall (5) has pointed out that the sodium salts of the fatty acid hydrolyze in acid solution and the free acid formed associate with fatty acid ions to form acid soap and the extent of hydrolysis is partially controlled by the p_H of the solution.

The present investigation was under taken to study the effect of acetate buffers (p_H – 3.8 and 5.6) of different ionic strengths on the surface tension of Aerosol O. T. cent % solution.

2. Experimental

Aerosol O. T. cent % used was a B.D.H. pure product. Stock solutions of acetate buffers of ionic strengths 0.9 were prepared by employing reagent grade chemicals. They were diluted to give different ionic strengths of p_H 5.6 and 3.8.

The surface tension measurements were carried out by the ring method using a Du Nouy direct reading tensiometer. The ring used was a platinum-iridium ring and the ring constants were $R = 5.997$ cm and $R/r = 52.7$. After every measurement the ring was thoroughly washed with distilled water and then heated to redness. The experiment was conducted in a closed room at the temperature of 25.2° C and the temperature variation never went beyond ± 0.2° C.

Different amounts of Aerosol O.T. Cent % solution were added from a burette to water (25 cc) with 5 cc of buffer solution taken in a Petri-dish. The mixtures were uniformly stirred for one minute by a glassrod and the surface tension measurements were taken at about one and half minutes after the addition.

3. Results and Discussion

Fig. 1 (curve 1) gives the variation of surface tension of water with the increase in concentration of the surfactant. An examination of the curve shows that σ decreases abruptly at first and then slowly with increase in concentration. The nature of the curve can be explained in the light of the Gibbs adsorption conception in that the sudden fall of σ might be due to rapid saturation of the surface by the surface active species. At present there is no

*) Physical Chemistry Dept., Free School Lane, Cambridge University, England.

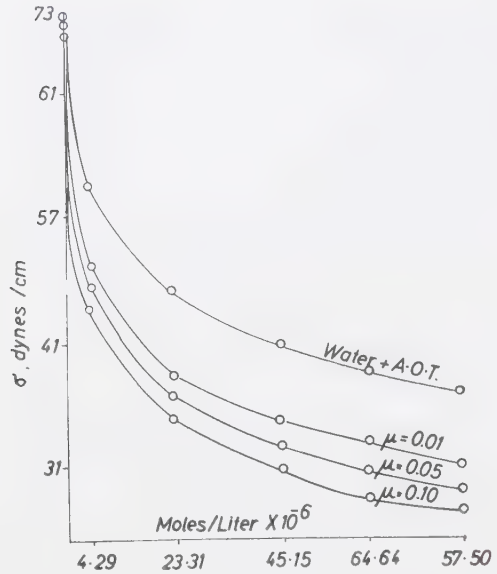


Fig. 1. σ — c curves $p_H = 3 \cdot 8$

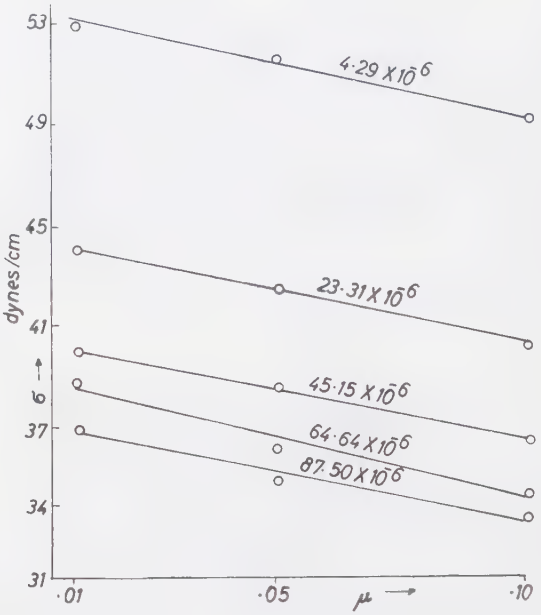


Fig. 3. σ — μ curves $p_H = 3 \cdot 8$

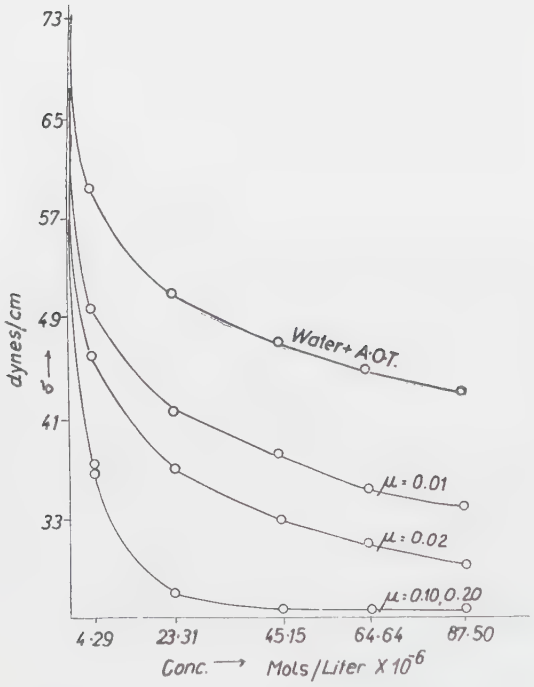


Fig. 2. σ — c curves $p_H = 5 \cdot 6$

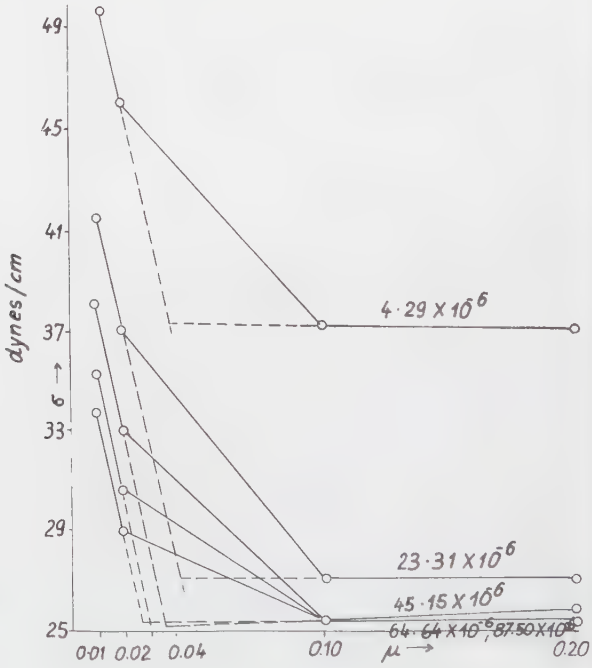


Fig. 4. σ — μ curves $p_H = 5 \cdot 6$

complete agreement as to the nature of the species responsible for the surface activity. Lottermoser and Stoll (6), Reed and Tartar (7) and others assumed that medium sized aggregates of undissociated salts have the greatest surface activity. On the contrary, Murray (8), Howell and Robinson (9), Traube (10), Hartley (11) and others assumed that single long chain ions are mainly responsible for the surface activity of colloidal electrolyte solutions.

Below a tension of about 60 dynes/cm, σ is a linear function of log C (fig. 5) and that part of the curve is represented by the relation (12)

$$\sigma = \alpha - \beta \log C.$$

a) Influence of acetate buffer-p_H 3.8 ($\mu = 0.10$, 0.05, 0.01)

The surface tension as a function of concentration for the surfactant with acetate buffer (p_H: 3.8) of ionic strengths 0.10, 0.05, 0.01 is also shown in fig. 1. The nature of the curve remains the same as that of the curve

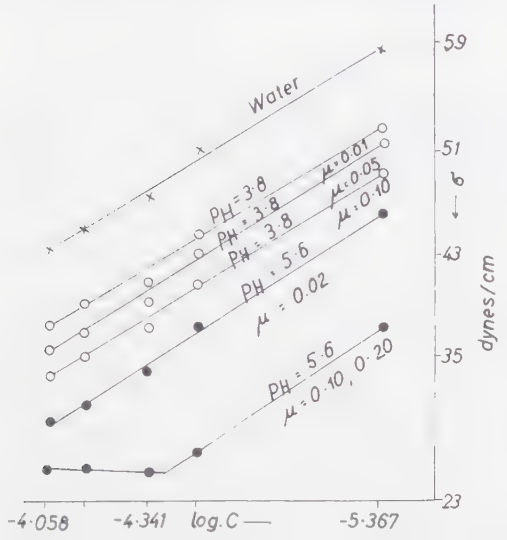


Fig. 5. σ — log c curves $p_H = 3 \cdot 8$, $5 \cdot 6$

for the surfactant (fig. 1) but with a further lowering the more, the lowering, the greater the ionic strength of the buffer. It would be of interest to examine the σ Vs μ curves (fig. 3) for each concentration of the surfactant studied. The curves are almost straight which indicates that the surface tension decreases uniformly with increase in ionic strength of the buffer, which might be due to the progressive formation of the surface active species.

b) Influence of acetate buffer p_H 5.6 ($\mu = 0.2$, 0.1, 0.02, 0.01)

Fig. 2 shows the variation of σ with concentration of the surfactant with different ionic strengths of buffer p_H 5.6. With $\mu = 0.01$ and 0.02 of the buffer, the curves obtained are similar to those obtained with p_H 3.8 but with more lowering. However, as the ionic strength increases, after a certain stage, the curves remain almost the same. An examination of σ Vs μ curves (fig. 14) indicates that unlike with p_H 3.8, no straight curves are got. It is shown by extrapolation (fig. 4), that minima are got in all the cases at μ of about 0.04 of the buffer. This may be treated as the "optimum stage" for p_H 5.6. Any further increase in μ does not change the σ Vs C curve. σ Vs log C curves are straight only with $\mu = 0.01$ and 0.02 but not with $\mu = 0.1$ and 0.2, of the buffer, that is, Milner's relationship does not hold good when μ exceeds about 0.04.

Curves (σ Vs C) with $\mu = 0.1$ and 0.2 of the buffer exhibit sharp breaks of a type which are characteristic of an unhydrolyzed long salt of the alkali sulphate class (13). This close agreement in the position of the breaks which occurs beyond 0.1 μ solution, indicates that they correspond to a change in bulk constituent rather than to any specific surface effect. It is considered probable that concentration at which these breaks occur represents true critical concentration of the type which is associated either with rapid aggregation to ionic micelle (12) or with the establishment of loose ionic net work (10).

The author is deeply grateful to Dr. M. R. A. Rao and Prof. K. R. Krishnaswami of the Indian Institute of Science, Bangalore, for their keen interest in the work.

Summary

Surface tension measurements of Aerosol O. T. cent % solution with acetate buffers (p_H 3.8 and 5.6) of different ionic strengths at room temperature have been reported, by using a Du Nouy tensiometer. It has been observed that σ in all the cases falls off abruptly in small concentrations of the surfactant and then slowly afterwards. As the ionic strength of the buffer p_H 3.8 increases the surface tension lowering also increases uniformly, i. e. σ — μ curves are linear. On the contrary, σ Vs μ curves for p_H 5.6 are not linear. It has been shown that at 0.04 μ for p_H 5.6 an "optimum stage" is reached, beyond which σ — C curves remain almost unaltered. Milner's relationship holds good in all the cases for the surfactant solutions but with 0.1 μ and 0.2 μ of buffer p_H 5.6. The break in σ — C curve with 0.1 μ and 0.2 μ for p_H 5.6 indicates a change in bulk constituent rather than any specific surface effect.

Zusammenfassung

Messungen der Oberflächenspannungen von Aerosol O.T. cent % Lösung mit Acetatpuffer (p_H 3,8 und 5.6) von verschiedener Ionenstärke bei Raumtemperatur werden mitgeteilt, gewonnen mit einem Du Nouy Tensometer. Es wurde beobachtet, daß die Oberflächenspannung in allen Fällen bei kleinen Konzentrationen des oberflächenaktiven Mittels plötzlich abfällt und weiterhin langsam sinkt. Wenn die Ionenstärke des Puffers p_H 3,8 erhöht wird, so erhöht sich auch gleichmäßig die Absenkung der Oberflächenspannung, das heißt, die σ- gegen μ-Kurven sind linear. Die σ- gegen μ-Kurven für p_H 5,6 sind jedoch nicht linear. Es wird gezeigt, daß bei $\mu = 0{,}04$ und p_H 5,6 ein optimaler Zustand erreicht wird, bei dem die σ- gegen C-Kurven praktisch unverändert bleiben. Die Beziehung von Milner ist in allen Fällen gut erfüllt außer für $\mu = 0{,}1$ und 0,2 und p_H 5,6. Der Knick in der σ-C-Kurve bei diesen zuletzt genannten Werten weist eher auf eine Änderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit als auf einen spezifischen Oberflächeneffekt hin.

References

1) Gibbs, Collected Papers **1**, 233 (1955).
2) Gibby and Argument, J. Chem. Soc. **1940**, 596.
3) McBain and Wood, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **174**, 286 (1940).
4) Palmer, J. Soc. Chem. Ind. (Transaction) **60**, 60 (1941).
5) Ekwall, Kolloid-Z. **92**, 141 (1940).
6) Lottermoser and Stoll, Kolloid-Z. **49**, 63 (1933).
7) Reed and Tartar, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 322 (1936).
8) Murray, Trans. Faraday Soc. **31**, 206 (1935).
9) Howell and Robinson, Proc. Roy. Soc. A **155**, 386 (1936).
10) Traube, Trans. Faraday Soc. **31**, 1130 (1935).
11) Hartley, Aqueous solutions of paraffin chain salts (Paris 1936).
12) Milner, Phil. Mag. **23**, 102 (1907).
13) Powney and Addison, Trans. Faraday Soc. **33**, 1243 (1937).

Ein Versuch, aus Präzisionsdichtemessungen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen gelöster Stoffe und des Lösungsmittels zu berechnen*)

*Von A. Sippel, Freiburg i. Br.***)

(Eingegangen am 9. Oktober 1956)

Den Aufbau einer Lösung stellt man sich häufig so vor, daß entsprechend der Konzentration des gelösten Stoffes dessen Moleküle mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in der Lösung anzutreffen sind. Demgemäß faßt man den Vorgang der Verdünnung einer Lösung häufig so auf, daß nach den Regeln des Zufalls neue Lösungsmittelmoleküle unter die bereits vorhandenen verteilt werden. Demgegenüber geht die neue Vorstellung des Verfassers davon aus, daß – wenigstens im ersten Augenblick der Verdünnung – das gelöste Molekül das ursprünglich in der Lösung befindliche Lösungsmittel sozusagen als Hülle behält und daß die neu hinzukommenden Lösungsmittelmoleküle sich als neuer Kugelmantel um das bereits vorhandene Gebilde herumlegen. Der Verfasser stellt sich also den Aufbau einer Lösung ähnlich dem schalenförmigen Bau einer Zwiebel vor. Daher wird im folgenden von „Lösungsmittel-Schalen" die Rede sein. Dabei kann ein gewisser Austausch der Lösungsmittelmoleküle der einzelnen Schalen stattfinden. Die örtliche Konzentration der Lösungsmittelmoleküle wird im allgemeinen in den einzelnen Schalen verschieden sein.

Nimmt die Dichte der einzelnen Schalen nach außen hin zu, findet also eine scheinbare Abstoßung vom Zentralmolekül statt, so lassen sich die Verhältnisse einfach beschreiben, d. h. für wegtreibende Kraft F und Abstand R vom Zentrum erwartet man im Fall gewöhnlicher Van der Waalsscher Kräfte ein Gesetz von der Form[1])

$$F = \frac{6a}{R^7} = \frac{b}{R^7} \qquad [1]$$

oder für das Potential Φ:

$$\Phi = -\frac{a}{R^6} \qquad [2]$$

wo a und b für bestimmte Arten der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels Konstanten sind. Der umgekehrte Fall der Anziehung durch das Zentrum liegt verwickelter. Es kommt zu einer gegen das Zentrum hin zunehmenden Stauung, d. h. die anziehende Kraft, die vom Zentrum aus auf das einzelne Lösungsmittelmolekül ausgeübt wird, gehorcht zwar dem obigen R^7-Gesetz, der Druck Π nimmt aber in den einzelnen Schalen gegen das Zentrum hin stärker zu. Man würde bei Superposition der Drucke der einzelnen Schalen ein R^6-Gesetz (ähnlich wie für das Potential) erwarten. Teilweise wird jedoch das Zentralmolekül dem Druck durch Dichtezunahme ausweichen, und daher ist für R ein Exponent zwischen 6 und 7 zu erwarten.

Es seien gemäß der nachstehenden Aufstellung

p_1	D_1			
		p_b	σ_b	
p_2	D^2			ϱ
		p_a	σ_a	
p_3	D_3			

p_1, p_2 und p_3 ($p_3 > p_2 > p_1$) die (einander nahe benachbarten) Prozentgehalte dreier Lösungen aus denselben beiden Komponenten mit den zugehörigen spezifischen Gewichten D_1, D_2 und D_3.

Es bezeichne σ das spezifische Gewicht des gelösten Stoffes in der betreffenden Lösung

*) Vorläufige Mitteilung.

**) Deutsche Rhodiaceta AG Forschungslaboratorium Freiburg/Br.

[1]) Siehe F. London, Z. Physik **63**, 245 (1930); H. A. Stuart: Die Struktur des freien Moleküls, S. 37 ff., Physik der Hochpolymeren Bd. **1**, 1. Aufl. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952).

unter Voraussetzung der Additivität der Volumina; φ sei das entsprechende spezifische Gewicht des Lösungsmittels. Es gilt also die Beziehung:

$$\frac{p}{\sigma} + \frac{100-p}{\varphi} = \frac{100}{D}. \qquad [3]$$

Für zwei sehr nahe beieinander liegende Werte p_1 und p_2 werden σ und φ die gleichen Werte besitzen:

$$\frac{p_1}{\sigma_b} + \frac{100-p_1}{\varphi_b} = \frac{100}{D_1}, \qquad [4]$$

$$\frac{p_2}{\sigma_b} + \frac{100-p_2}{\varphi_b} = \frac{100}{D_2}, \qquad [5]$$

wenn wir das Wertepaar σ, φ mit dem Index b kennzeichnen. Entsprechend gilt für p_2 und p_3:

$$\frac{p_2}{\sigma_a} + \frac{100-p_2}{\varphi_a} = \frac{100}{D_2}, \qquad [6]$$

$$\frac{p_3}{\sigma_a} + \frac{100-p_3}{\varphi_a} = \frac{100}{D_3}. \qquad [7]$$

Es interessiert nicht so sehr das spezifische Gewicht φ_a bzw. φ_b des gesamten in der Lösung befindlichen Lösungsmittels als vielmehr das spezifische Gewicht ϱ der äußersten Lösungsmittelhülle, die bei dem Übergang von p_a bzw. φ_a nach p_b bzw. φ_b neu hinzukommt.

Dabei ist $p_3 > p_a > p_2 > p_b > p_1$, und daher gilt für den zu ϱ gehörigen p-Wert p_ϱ, daß $p_3 > p_\varrho > p_1$; im Normalfall wird man ϱ dem Mittelwert p_2 zuordnen, in besonderen Fällen kann ϱ z. B. auch p_3 zugeordnet werden.

Es sei nun G_σ das Gewicht des gelösten Stoffes in der zu p_a gehörenden Lösung, G_φ das Gewicht des Lösungsmittels und G das Gewicht des Lösungsmittels, welches zugefügt werden muß, um von p_a nach p_b zu gelangen.

Es ist:

$$\frac{G_\sigma}{G_\sigma + G_\varphi} = \frac{p_a}{100} \qquad [8]$$

und

$$\frac{G_\varphi}{G_\sigma + G_\varphi} = \frac{100-p_a}{100}. \qquad [9]$$

Die Additivität der Volumina verlangt folgende Beziehung:

$$\frac{p_a}{100\,\sigma_a}(G_\sigma+G_\varphi) + \frac{100-p_a}{100\,\varphi_a}(G_\sigma+G_\varphi) + \frac{G}{\varrho}$$
$$= \frac{p_b}{100\,\sigma_b}(G_\sigma+G_\varphi+G) + \frac{100-p_b}{100\,\varphi_b}(G_\sigma+G_\varphi+G). \qquad [10]$$

Hieraus sowie aus [4], [5], [6] und [7] folgt die einfache Beziehung:

$$\varrho = \frac{p_3-p_1}{\frac{p_2+p_3}{2\,D_1} + \frac{p_3-p_1}{2\,D_2} - \frac{p_1+p_2}{2\,D_3}}. \qquad [11]$$

In der Literatur liegen Präzisionsmessungen für folgende Systeme vor:

(a) Äthylalkohol–Wasser
(b) Wasser–Chlorwasserstoff
(c) Saccharose-Wasser

Während in den Systemen (a) und (b), kenntlich an extremen Werten, die die ϱ-Werte annehmen, die auch sonst bekannten Molekülverbindungen vorliegen, was eine Auswertung zu stark kompliziert, läßt sich an dem System Saccharose–Wasser[2]) eine Auswertung in einfacher Weise vornehmen.

Aus den nach obigen Gleichungen ermittelten Werten von ϱ kann man unter Benutzung der Amagatschen Messungen der Kompressibilität des Wassers bei verschiedenen Drucken[3]) die Drucke Π in der betreffenden Flüssigkeitsschale berechnen. Trägt man den Logarithmus von Π über dem Abstand R der betreffenden Schale vom Mittelpunkt des im Zentrum befindlichen Saccharosemoleküls auf, so erhält man für einen großen Konzentrationsbereich (etwa 15 bis 50 Gew.-% Saccharose) streng eine Gerade, zwischen 10 und 60% treten nur geringe Abweichungen auf. Der Abstand R der betreffenden Lösungsmittelschicht vom Mittelpunkt des im Zentrum befindlichen Saccharosemoleküls ergibt sich aus der Dichte der Lösung D, ihrem prozentischen Gehalt p an gelöstem Stoff und dem absolutem Gewicht γ des im Zentrum befindlichen Saccharosemoleküls:

$$R = \left(\frac{75\,\gamma}{\pi\,p\,D}\right)^{\frac{1}{3}}. \qquad [12]$$

Aus dem Neigungswinkel der oben erwähnten Geraden läßt sich der Exponent des Abstandes R für eine der Gleichung [1] bzw. [2] entsprechende Beziehung für den Druck Π ermitteln; er beträgt in Übereinstimmung mit der Erwartung 6,86. Eine ausführlichere Darstellung erfolgt später.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Vorstellung einer schalenförmigen Anordnung der Lösungsmittelmoleküle um je ein Molekül des gelösten Stoffes als Zentralmolekül wird unter Benutzung der Präzisionsmessungen der Dichte der Lösung und der Kompressibilität des Lösungsmittels eine Beziehung für die Abhängigkeit der zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes bestehenden Anziehungskraft von dem Radius der Lösungsmittelschale gefunden, welche der Erwartung entspricht.

[2]) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Vierte Aufl. Kohlenhydrate I, 431 (Berlin 1938).

[3]) Landoldt-Börnstein, Physik-Tab. Bd. 1, 100 5. Aufl., (Berlin 1923).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Untersuchung der Sekundärstruktur von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahmen

II. Kinetik der Färbung

Von Th. Skulikidis, Ch. Papathanasiu und J. Marangosis

Mit 16 Abbildungen und 9 Tabellen (Eingegangen am 12. März 1956)

Einführung

In der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik der Anfärbung der beiden in der vorhergehenden Mitteilung (1) aufgefundenen übereinanderliegenden Hauptschichten der anodischen Oxydation des Aluminiums untersucht.

Hierzu wurden Messungen der Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme nach der Oxydation mit verschiedener Stromdichte vorgenommen, sowie Messungen der Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bei verschiedener Temperatur des Färbebades.

Auf Grund dieser Messungen wurde die für den zeitlichen Verlauf der Farbstoffaufnahme geltende Gleichung gefunden, diese wurde dann mit Hilfe der aus den Messungen hervorgehenden Aktivierungsenergie theoretisch gedeutet.

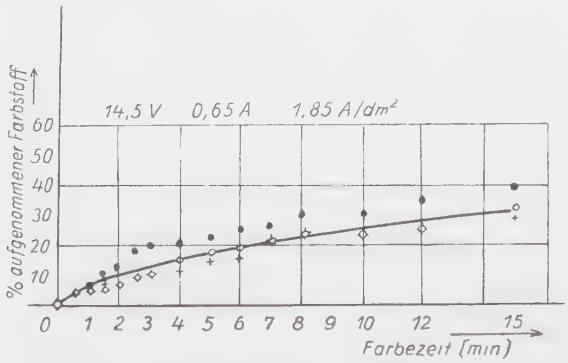


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_1-Al_2O_3 bei einer Oxydations-Stromdichte von 1.85 A/dm²

Die Technik der Vorbereitung der Proben, die Methode der Oxydation, das experimentelle Vorgehen bei der Färbung und das benutzte Instrument waren die gleichen, wie sie in der ersten Arbeit (1) beschrieben worden sind.

Jede Probe wurde in ein Rohr des Photometers „Universal" der Gesellschaft Robert Riele eingetaucht, welches 1 cm³ der 0.35‰ Oroxanallösung RL enthielt. Nach einer bestimmten gemessenen Zeit wurde es herausgezogen und die Werte am Anzeigeinstrument abgelesen; die Probe wurde von neuem für ein bestimmtes Zeitintervall eingetaucht usw. Aus jeder Gesamtprobe wurden Messungen an mindestens 3 Teilproben durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen. Diese ergab sich zu einem mittleren Fehler von 3%.

Als Oxydationsbad wurde 15%ige Schwefelsäure benutzt; die Temperatur bei der Oxydation betrug 30° C, die Spannung 14.5 V und die Oxydationszeit 15 min.

Wenn das Produkt aus der Stromdichte (A/dm²) und der Oxydationszeit (900 sec) kleiner ist als 8580 Coul/dm² (1), so ist die gebildete Aluminiumoxydschicht x_1-Al_2O_3; oberhalb des genannten Wertes aber hat sich das x_2-Al_2O_3 gebildet, und die Geschwindigkeiten der Farbstoffaufnahme gelten dann nur für dieses, nachdem ja gezeigt worden ist (1), daß in Gegenwart beider Schichten nur die äußere Schicht des x_2-Al_2O_3 angefärbt wird.

A. Messungen der Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme nach der Oxydation mit verschiedenen Stromdichten

1. Anfärbung des x_1-Al_2O_3

Nach der oben beschriebenen Methode wurden Ergebnisse erhalten, die in den Abb. 1—6 zusammengestellt sind.

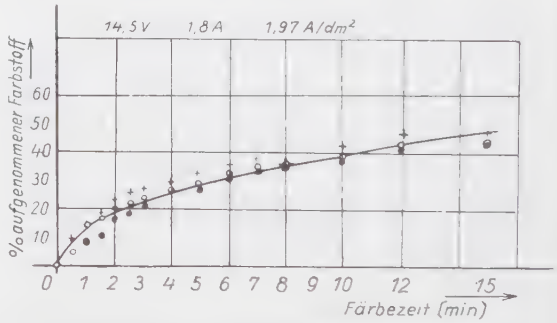


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_1-Al_2O_3 bei einer Oxydations-Stromdichte von 1.97 A/dm²

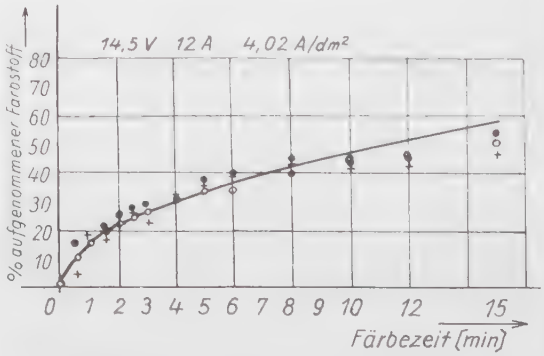


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_1-Al_2O_3 bei einer Oxydations-Stromdichte von 4.02 A/dm²

Die experimentell gefundenen Kurven gehorchen der Gleichung

$$\boxed{x^2 = K'' \cdot t_{\text{Färbung}}},$$

wo x die in % der Lösung ausgedrückte aufgenommene Farbstoffmenge bedeutet, K'' die Geschwindigkeitskonstante, t die Zeit der Färbung. (Siehe Abb. 1–6, in denen die Kurve theoretisch berechnet wurde und die Punkte die experimentellen Messungen darstellen.)

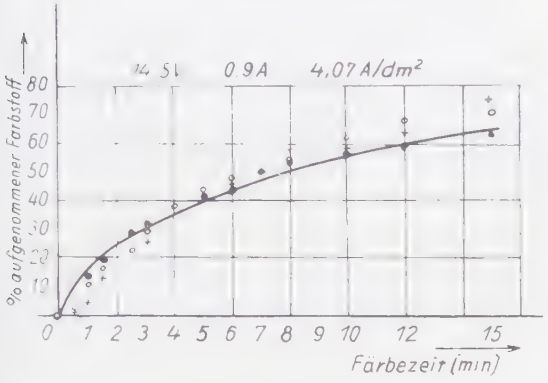


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_1-Al_2O_3 bei einer Oxydations-Stromdichte von 4.07 A/dm²

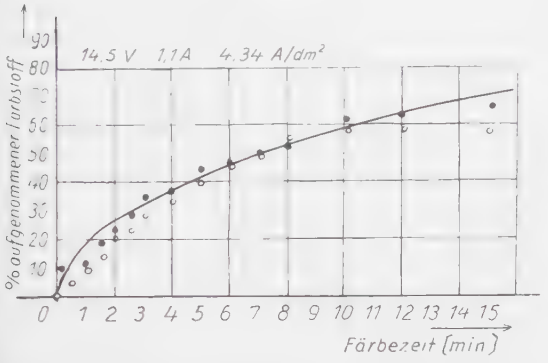


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_1-Al_2O_3 bei einer Oxydations-Stromdichte von 4.34 A/dm²

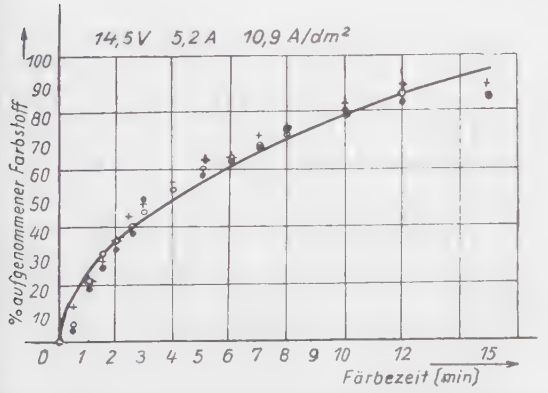


Abb. 6. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_1-Al_2O_3 bei einer Oxydations-Stromdichte von 8.55 A/dm²

Diese Gleichung ist die bekannte „Anlaufparabel" von C. Wagner (2—5), die sich bisher nur auf die Reaktionen eines festen Stoffes (Metalle) mit einem Gas oder einem Dampf (O_2, Cl_2, Br_2, J_2, S_8 usw.) bezog. Ihre Gültigkeit bedeutet aber, daß es sich um eine chemische Reaktion zwischen dem Farbstoff und dem Aluminiumoxyd handelt (Lackbildung). Nur unter dieser Voraussetzung läßt sich die Gültigkeit der Gleichung rechtfertigen und als mehr als zufällig betrachten, da ja die durch die bereits gebildete Lackschicht diffundierende Farbsubstanz eine immer dickere Schicht durchlaufen muß, um mit dem Aluminiumoxyd in Berührung zu kommen, so daß der Diffusionswiderstand mit der Zeit zunimmt, wie es die Gleichung erfordert.

Es ließ sich beweisen, daß wirklich ein solcher Lack gebildet wird, da der benutzte Farbstoff die zur Lackbildung erforderlichen Gruppen enthält.

Die erwähnte Gleichung gilt übrigens nur unter der Bedingung konstanter Konzentration des umgebenden Gases. Unter der vorliegenden Bedingung müßte also dann auch die Konzentration des Farbstoffs in der Lösung konstant sein. Dies ist natürlich nicht der Fall, da ja bei zunehmender Färbezeit die Konzentration des Farbstoffes abnimmt. Daß trotzdem die Gleichung gilt und sogar noch bei Entnahme von mehr als 80% des in dem Färbebad enthaltenen Farbstoffs, beweist, daß zu Anfang mit unmeßbarer Geschwindigkeit der Farbstoff mit einer ganz bestimmten Oberflächenkonzentration am Oxyd adsorbiert wird und daß dann nachfolgend diese adsorbierte Schicht mit einer meßbaren Geschwindigkeit mit dem Oxyd reagiert. Die Konzentration des adsorbierten Farbstoffs in der Oberflächenschicht bleibt so konstant, indem nämlich die durch die Reaktion entfernte Menge des Farbstoffs immer wieder aus der Lösung ergänzt wird.

Aus den Diagrammen ersieht man, daß die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bei größerer Stromdichte der Oxydation größer ist, wie man dies anschaulicher noch aus der Abb. 7 ersehen kann.

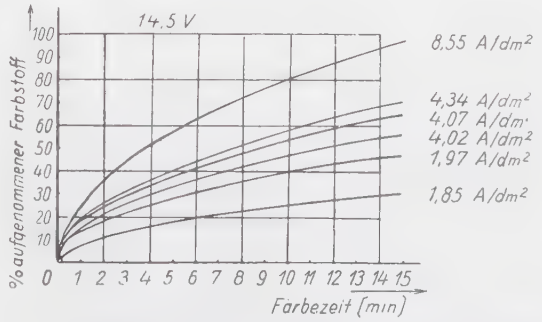


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_1-Al_2O_3 bei verschiedenen Oxydations-Stromdichten

Die Werte von K'', die sich in jedem Falle aus den Diagrammen und der Gleichung ergeben, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Abhängigkeit des K'' von der Stromdichte der Oxydation ersieht man aus der Abb. 8[1]).

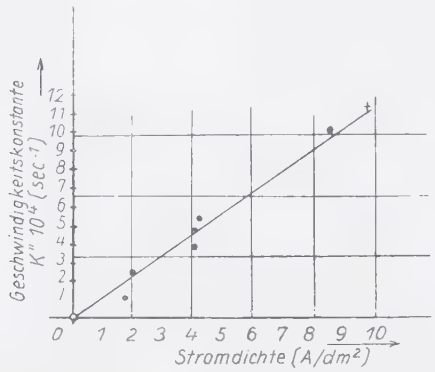


Abb. 8. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des x_1-Al_2O_3 von der Stromdichte

Tabelle 1

$K'' \cdot 10^4$ (sec^{-1})	Stromdichte (A/dm^2)	$K'' \cdot 10^4$/Stromdichte (dm^2/Coul)
62	1.85	31.4
155	1.97	83.8
220	4.02	54.7
290	4.07	71.2
330	4.34	76
600	8.55	70.1

Aus Tab. 1 und der Abb. 8 ersieht man, daß K'' der Stromdichte proportional ist:

$$\boxed{K'' = A \cdot \text{Stromdichte}},$$

wobei $A = 1.088 \cdot 10^{-4}$ dm^2/Coul bedeutet.

Auf Grund dieses Wertes von A und der bis hierher angeführten Tatsachen kann man mit Hilfe der Gleichung $x_2 = K'' \cdot t_{\text{Färbung}}$ auch die in der vorgehenden Abhandlung (1) aufgefundene Parabel konstruieren. Es wurde nämlich in der vorliegenden Arbeit gefunden, daß

$$K'' = A \cdot \text{Stromdichte},$$

folglich

$$x^2 = A \cdot \text{Stromdichte} \cdot t_{\text{Färbung}}.$$

Nachdem in der vorangehenden Arbeit (1) gefunden worden war, daß die aufgenommene Farbstoffmenge von dem Produkt Zeit mal Stromdichte abhängt, wird in der Konstanten A sich auch die Konstante Oxydationszeit (15 min) als Faktor wieder finden. Folglich gilt

$$x^2 = A' \cdot t_{\text{Oxydation}} \cdot \text{Stromdichte} \cdot t_{\text{Färbung}}.$$

In der vorhergehenden Arbeit war die Stromdichte innerhalb jeder einzelnen Kurve konstant, ebenso auch die Färbezeit; folglich gilt:

$$x^2 = K' \cdot t_{\text{Oxydation}}$$

(wobei $K' = A' \cdot \text{Stromdichte} \cdot t_{\text{Färbung}}$ ist).

Zur Bestätigung dieser Überlegung haben wir die Werte von K' auf Grund der vorliegenden Arbeit berechnet, wobei wir berücksichtigt haben, daß $A' = 1.088 \cdot 10^{-4}/15 \cdot 60$, und haben sie dann mit den in der vorhergehenden Untersuchung experimentell gefundenen Werten verglichen (Tab. 2).

Tabelle 2

Stromdichte (A/dm^2)	$K' \cdot 10^6$ (berechnet) (sec^{-1}) (vorliegende Arbeit)	$K' \cdot 10^6$ (gefunden) (sec^{-1}) (vorhergehende Arbeit)
3.5	8.3	7.2
5.5	13.2	14.5
7.0	17.0	18.3
8.55	21.1	22.3

Man ersieht aus der Tabelle, daß die Werte von K', die nach den vorliegenden Versuchen berechnet sind, innerhalb der Versuchsfehler identisch sind mit den in der Arbeit (1) experimentell gefundenen Werten.

Dies bestätigt noch einmal die Richtigkeit unserer Messungen sowie die Überlegungen hinsichtlich der Gültigkeit der Anlaufparabel in Abhandlung (1).

2. Anfärbung von x_2-Al_2O_3

Nach derselben Methode wurden die Ergebnisse gewonnen, die sich auf die Geschwindigkeit der Anfärbung des x_2-Al_2O_3 beziehen und in den Abb. 9 und 10 zusammengestellt sind.

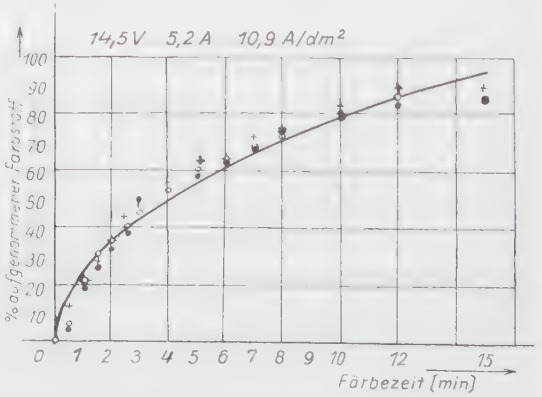


Abb. 9. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_2-Al_2O_3 bei einer Oxydations-Stromdichte von 10.9 A/dm^2

[1]) Der Punkt mit dem Kreuz befindet sich etwas links von dem Punkte des Beginnes der Bildung von x_2-Al_2O_3 ($9.53 \cdot 15 \cdot 60 = 8560$ Coul/dm^2) und in einer Höhe, die aus der Abhandlung (1) entnommen werden kann.

Für diese experimentell gefundenen Kurven gilt wiederum die „Anlaufparabel". (Die Kurven der Abb. 9 und 10 wurden theoretisch berechnet und die Punkte experimentell gefunden.)

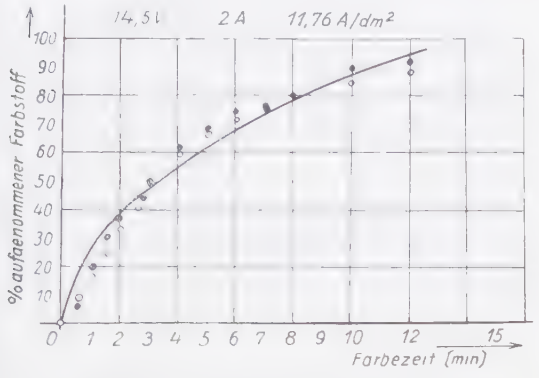


Abb. 10. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_2-Al_2O_3 bei einer Oxydations-Stromdichte von 11.76 A/dm²

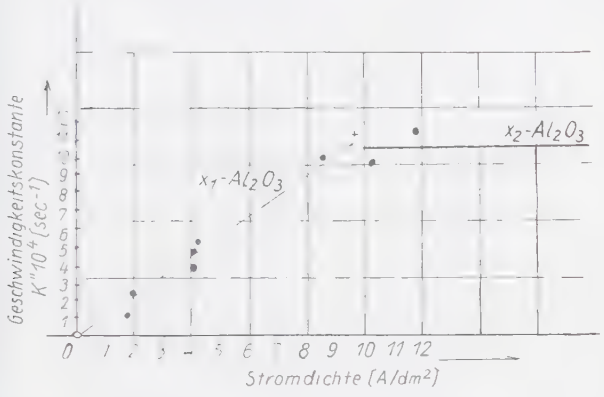


Abb. 11. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des x_1-Al_2O_3 und x_2-Al_2O_3 von der Stromdichte

Die Abhängigkeit des K'' von der Stromdichte ersieht man aus der Tab. 3. Weitere Messungen wurden nicht durchgeführt, weil die Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme für x_2-Al_2O_3 von der Stromdichte unabhängig ist, schon in Abhandlung (1) festgestellt worden war. Der gesamte Verlauf von K'' hinsichtlich der Stromdichte ist aus Abb. 11 ersichtlich.

Tabelle 3

$K'' \cdot 10^4$ (sec^{-1})	Stromdichte (A/dm²)
600	10.90
720	11.76

Die Lage des Sprunges bei

$$9.55 \text{ A/dm}^2 \cdot 15 \cdot 60 = 8595 \text{ Coul/dm}^2$$

ist dieselbe, wie sie in Abhandlung (1) festgestellt worden ist.

B. Anfärbung bei verschiedenen Temperaturen

1. Anfärbung von x_1-Al_2O_3

Es soll nunmehr die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bei verschiedenen Temperaturen des Färbebades untersucht werden. Auf Grund der Messungen (die optischen Messungen wurden natürlich immer bei Zimmertemperatur vorgenommen) läßt sich die Aktivierungsenergie dieser Reaktion berechnen, deren Wert seinerseits wieder zu bestimmten Vorstellungen über den Mechanismus der Färbung führt.

Die Methode der Oxydation und der Anfärbung ist wieder die vorher beschriebene.

Die Bedingungen der Oxydation für diese Versuchsreihe waren: Spannung = 16.5 V, Stromdichte = 1.7 A/dm², Temperatur = 30° C.

Es wurden getrennt Messungen für die x_1-Al_2O_3-Schicht und für x_2-Al_2O_3 vorgenommen. Unterhalb von 8580 Coul · dm²/1.7 A/dm² · 60 = 84,1 min Oxydation bildete sich das x_1-Al_2O_3, bei längeren Zeiten begann die Bildung des x_2-Al_2O_3. Deshalb wurde bei allen Proben für das x_1-Al_2O_3 als Oxydationszeit 19 min gewählt, für das x_2-Al_2O_3 86 min.

Nachdem die Gleichung schon bekannt war, welcher die Färbekurve als Funktion der Zeit für beide Schichten folgt nämlich:

$$x^2 = K''' \cdot t_{\text{Färbung}},$$

wurde zur Auffindung des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit K''' nur die Bestimmung zweier reproduzierbarer Punkte auf jeder Kurve vorgenommen. Daß die parabolische Kurve sich innerhalb der genannten Temperaturgrenzen für das Färbebad nicht verändert und daß infolgedessen die vorgenommene Vereinfachung des Versuchsschemas keine falschen Resultate liefert, ersieht man aus der weiter unten nachgewiesenen Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung.

Auf Grund dieser Messungen ergeben sich die in Tab. 4 aufgeführten Konstanten K''' derjenigen Parabeln, die durch die jeweils zwei reproduzierten experimentellen Punkte hindurchlaufen.

Tabelle 4

Färbetemperatur (° C)	$K''' \cdot 10^4$ (sec^{-1})
17	0.256
30	1.4
40	8.74
50	25.42

Der Wert von K''' für die Temperatur von 30° C ist identisch mit dem aus Abb. 8 hervorgehenden Wert für die hier angewandte Stromdichte (1.7 A/dm²), nachdem ja dieses Diagramm für eine Färbetemperatur von 30° C aufgenommen worden war. Dies bestätigt noch einmal die Zuverlässigkeit unserer Messungen.

Mit Hilfe der Werte von K''' der Tab. 4 ergibt sich die nachfolgende Tab. 5. (Die in

Prozent ausgedrückte Farbstoffmenge für 2 und 6 min Färbezeit ist die experimentell bestimmte; für die anderen Zeiten ist sie aus der Gleichung und K''' berechnet worden.)

Tabelle 5

Färbezeit (min)	Prozent Farbstoffaufnahme 17° C	30° C	40° C	50° C
1	3.91	9.16	22.89	38.72
2	5.35	14.29	28.46	55.19
3	6.78	15.55	38.90	67.58
3	7.84	18.33	45.82	78.10
5	8.77	20.49	50.99	87.17
6	9.59	22.65	56.41	95.39
7	10.34	24.25	60.20	—
8	11.09	25.92	64.81	—

Aus den Messungen und Tab. 5 ergibt sich Abb. 12 (die Punkte sind experimentell gefunden, die Kurven sind die berechneten Parabeln).

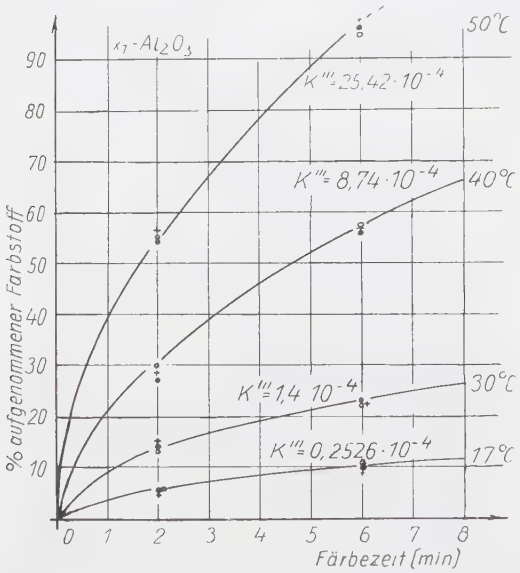


Abb. 12. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_1-Al_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen

Die Werte von K''' in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Temperatur (° K)	$K''' \cdot 10^4$ (sec^{-1})	$6 \cdot \log\left(\frac{K'''}{\sqrt{T}}\right)$	$1/T \cdot 10^3$
290	0.256	0.176	3.45
303	1.4	0.905	3.30
313	8.74	1.693	3.19
323	25.42	2.150	3.00

Aus der Tab. 6 ergibt sich Abb. 13.

Aus dem Diagramm ersieht man, daß mit hinreichender Genauigkeit die Gleichung von Arrhenius gilt:

$$\text{Neigung} = \frac{-0.80 \cdot 10^3}{0.17} = -4705 = -q/4.57,$$

woraus sich ergibt:

$$\boxed{q = 21.5 \text{ kcal/mol}}.$$

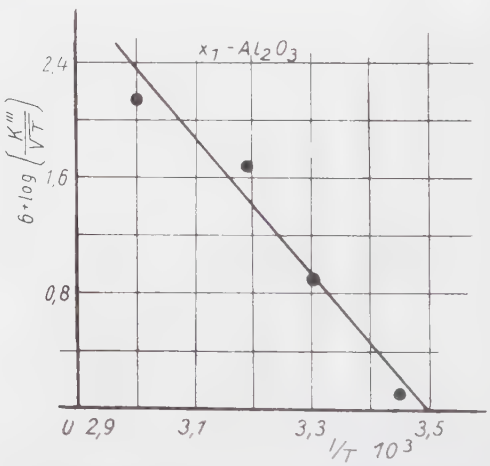


Abb. 13. Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung für K''' des x_1-Al_2O_3

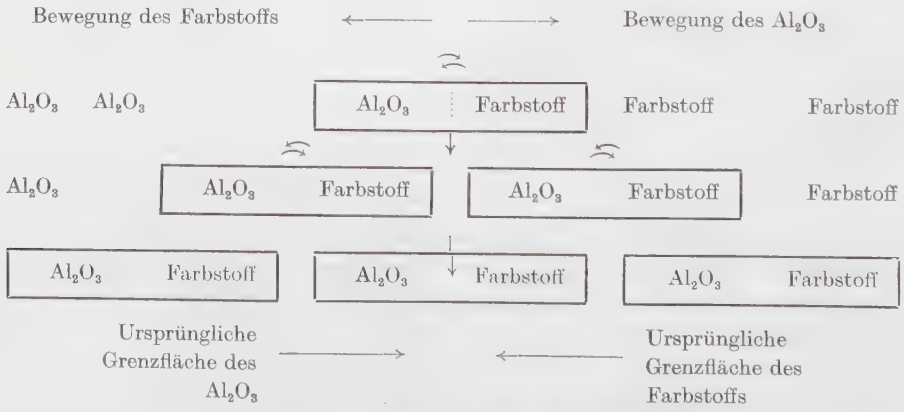


Abb. 14. Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus

Der Wert der Aktivierungsenergie zeigt, daß unsere Reaktion sich nicht einfach auf eine physikalische Diffusion des Farbstoffes innerhalb der schon gebildeten Lackschicht beschränkt, die ja eine kleinere Aktivierungsenergie erfordern würde, sondern daß es sich um eine Platzwechselreaktion (6—8), innerhalb der Theorie der Fehlordnung, handelt, wie diese sich in den neueren Untersuchungen darstellt. Es ist natürlich nicht selbstverständlich, daß der Farbstoff und das Al_2O_3 sich symmetrisch hinsichtlich der ursprünglichen Grenzfläche bewegen, sondern es kann auch noch eine Überführungszahl, die sich von 0.5 unterscheidet, dabei eine Rolle spielen. Im Prinzip jedenfalls vollzieht sich die Reaktion nach dem Schema der Abb. 14.

2. Anfärbung von x_2-Al_2O_3

Nach derselben experimentellen Methode hinsichtlich der Oxydation und der Anfärbung wurden für x_2-Al_2O_3 ähnliche Messungen durchgeführt. Auf Grund dieser Messungen ergeben sich die in Tab. 7 stehenden Konstanten K''' der Parabeln, die durch die jeweils zwei experimentellen Punkte hindurchgehen.

Tabelle 7

Temperatur der Färbung (° C)	$K''' \cdot 10^4$ (sec^{-1})
10	0.675
20	0.33
30	11.37
40	56.03

Der Wert von K''' für 30° C ist auch hier identisch mit dem Wert für K' in Abb. 8 für x_2-Al_2O_3 (horizontaler Kurvenabschnitt).

Auf Grund von Tab. 7 ergibt sich Tab. 8. (Die aufgenommene Farbstoffmenge für 2 und 6 min Färbung ist die experimentell bestimmte Menge; für die anderen Färbezeiten ist sie berechnet.)

Tabelle 8

Färbezeit (min)	Prozent Farbstoffaufnahme 10° C	20° C	30° C	40° C
1	6.25	14.14	26.11	57.82
2	8.55	18.99	35.61	80.72
3	11.00	24.49	45.00	(100.49)
4	12.73	28.28	52.15	—
5	14.21	31.62	58.30	—
6	16.27	34.47	62.76	—
7	16.83	37.41	68.82	—
8	18.00	40.00	73.75	—

Aus den Messungen und Abb. 8 ergibt sich Abb. 15. (Die Punkte sind experimentell bestimmt, die Kurven theoretisch berechnet.)

Die Werte von K''' in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tab. 9 zusammengestellt.

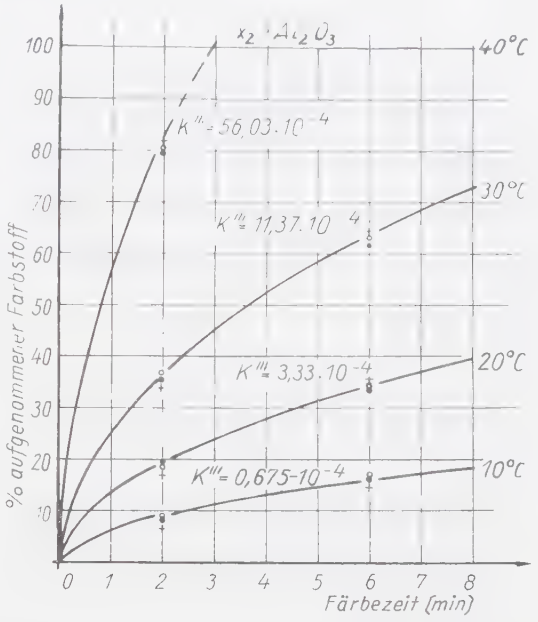


Abb. 15. Zeitlicher Verlauf der Färbung des x_2-Al_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen

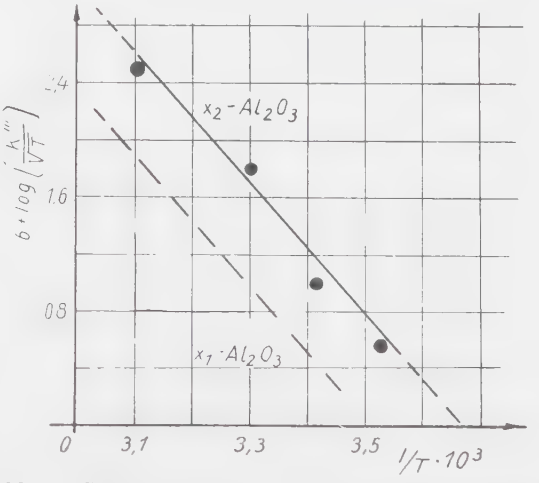


Abb. 16. Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung für K''' des x_2-Al_2O_3

Tabelle 9

Temperatur (° K)	$K''' \cdot 10^4$ (sec^{-1})	$6 + \log\left(\frac{K'''}{\sqrt{T}}\right)$	$1/T \cdot 10^3$
283	0.675	0.176	3.45
293	3.33	0.905	3.30
303	11.37	1.693	3.19
313	56.03	2.150	3.00

Aus der Tabelle ergibt sich Abb. 15, in die zum Vergleich auch die Linie für x_1-Al_2O_3 eingezeichnet ist.

Aus diesem Diagramm ergibt sich, daß auch hier die Arrheniussche Gleichung gilt. Die Parallelität der beiden geraden Linien führt auch zu dem gleichen Wert für die Aktivierungsenergie wie für das x_1-Al_2O_3, nämlich $q = 21.5$ kcal/mol, wie man es voraussehen mußte nach der Gültigkeit derselben Gleichung für beide Oxyde. Dies beweist auch das Vorliegen des gleichen Reaktionsmechanismus für beide Fälle und bestätigt, daß der langsamere Vorgang, der die Geschwindigkeit der ganzen Reaktion bestimmt, auch hier der Platzwechsel zwischen Farbstoff und Aluminiumoxyd ist, wie in Abb. 14 angegeben.

Zusammenfassung

Der zeitliche Verlauf der Farbstoffaufnahme an den beiden aufeinanderliegenden Al_2O_3-Schichten bei anodisch oxydiertem Aluminium wird in beiden Fällen durch die „Anlaufparabel" dargestellt.

Die Gültigkeit dieser Gleichung bestätigt die Bildung eines Lackes zwischen dem benutzten Farbstoff und dem Aluminiumoxyd bei beiden Schichten.

Die Geschwindigkeitskonstante für die erste Schicht des x_1-Al_2O_3 ist der Stromdichte proportional, mit welcher die Oxydation vorgenommen wurde; für die zweite Schicht des x_2-Al_2O_3 ist das K'' unabhängig von der Stromdichte.

In dem Diagramm des K'' gegen die Stromdichte zeigt sich ein Sprung in den Eigenschaften der beiden Schichten bei 8600 Coul/dm² (9,55 A/dm² · 15 · 60), d. h. an demselben Punkt, an dem er sich auch in der Arbeit (1) gezeigt hatte. Diese Lage des Sprunges bestätigt die Messungen und die Ergebnisse der beiden Arbeiten.

Außerdem wurde so von neuem bewiesen, daß an der Grundschicht anliegendes x_1-Al_2O_3 porös ist und infolgedessen die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme von seiner Gesamtoberfläche abhängt, d. h. von seiner Dicke (1) und deshalb von der Stromdichte.

Im Gegensatz dazu ist die daraufliegende Schicht von x_2-Al_2O_3 weniger porös; infolgedessen ist die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme unabhängig von seiner Dicke (1) und von der Stromdichte, mit der die Oxydation durchgeführt worden ist (1).

Die Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung für beide Schichten erlaubt auch die Bestimmung der Aktivierungsenergie, deren Wert (identisch für beide Schichten), auf Grund der Theorie der Fehlordnung und der Gültigkeit der Anlaufparabel, den Ablauf einer Platzwechselreaktion beweist.

Durch die vorliegende Arbeit im Zusammenhang mit der Arbeit (1) wurde das Bild von der anodischen Oxydation des Aluminiums und von der Farbstoffaufnahme vervollständigt, sowohl vom Standpunkt der Sekundärstruktur des Oxyds (hier wurde zum erstenmal die Anwesenheit von zwei übereinanderliegenden Oxydschichten in der Zone der Hauptschicht mit deutlich verschiedenen Eigenschaften bewiesen), als auch vom Standpunkt der Reaktionskinetik aus (hier wurde der Reaktionsmechanismus aufgedeckt).

Schrifttum

1) Skulikidis, Th., S. Karalis und P. Mentojiannis, Kolloid-Z. **149**, 6 (1956).

2) Wagner, C., Z. phys. Chem. **21**, 25 (1933).

3) Wagner, C., Z. phys. Chem. **32**, 144 (1936).

4) Mott, N., Trans. Farad. Soc. **35**, 1175 (1939).

5) Cambrera, N. and N. Mott, Rep. Prog. Phys. **12**, 163 (1949).

6) Hedvall, J., Einführung in die Festkörperchemie (Braunschweig 1952).

7) Barrer, R., Diffusion in and through Solids (Cambridge 1951).

8) Jost, W., Diffusion of Solids, Liquids, Gases (New York 1952).

Studies in the Rheology of Clay-Water Systems

Part 2: The Swelling, Thixotrophy and Mechanical Properties of Sodium Montmorillonite Gels

By A. Packter (London) *)

With 4 figures in 8 details and 1 table

(Received Dezember 14, 1955)

Introduction

In the first part of this work, it was shown that the viscosity of dilute sodium montmorillonite sols departs from the ideal proposed by Einstein for systems of spherical particles (1). The interparticle attraction may become appreciable at very low solids content, and the sols may set to gels of definite yield stress, more or less rapidly, depending on the concentration and physical properties of the dispersed clay particles. Orientated heterocoagulation caused by interaction between positive edges and the negatively charged plate surfaces leads to a stable network or "house of cards" structure at low rates of shear (2), (3). The thixotropy of sodium montmorillonite sols has been examined by several workers (4), (5), (6); Hauser (5) has demonstrated that the rate of gelation of Wyoming bentonite varies with the particle size of the dispersed clay, while more recently, Williams (7) has noted the rise in gel strength with increasing exchangeable sodium content. No systematic work has been reported either on the vari-

*) F. W. Bark & Co: Clay Development Laboratory. London Colney, England.

ation of gel strength with solids content, or with the specific viscosity of clay systems; while the earlier data have yet to be discussed in the light of the more recent concepts of Hermans (8) and Ferry (9), for gels of macromolecules.

Generally, the yield stress and rigidity modulus of dilute gels of gelatine, cellulose, etc. depends on both the number and distribution of strength among the junction points that form the framework of the gel structure; and correlation of the rheological properties with particle size distribution and concentration of the dispersed phase is a very complex problem. Hermans (8), however, has illustrated that in thixotropic systems, the strength of the junction points will be practically constant, and the optimum yield stress for any such system will be determined by the number of junction points. It follows that the data for sodium montmorillonite sol-gel systems should be more readily amenable to quantitative interpretation, especially as they consist of plate-like particles of simple geometric form.

This work continues the study of the rheological properties of the series of sodium montmorillonites examined in Part I. The thixotropy and mechanical strength of the gels have been followed as a function of both the solids content and specific viscosity (at high shear) of the corresponding sols. The effects of variation in shape, size and exchangeable sodium content of the dispersed particles, and in the p_H of the sol-gel system on the swelling of the clays, and the rheology of the gels, have been investigated in detail.

The kinetics of the sol-gel transformation follows a first order mechanism – i. e. at any time during the gelation, the rate of increase in gel strength varies directly as the concentration of those platelets, still not part of the gel structure. The optimum gel strength of heterocoagulated systems varies as the sixth power of the solids content and the intrinsic viscosity of the dispersed clay; and for a particular solids content, the strongest gels with clays of the same average particle size and anisometry are obtained with systems of well-formed large platelets. Needles and 'fluffy' particles show far lower gel strengths. The gel strength at any clay concentration also increases rapidly as the exchangeable sodium content rises above 20–30 me/100 gm. A simple geometric model has been postulated to explain the gel structure in such heterocoagulated systems.

The heterocoagulation of sodium montmorillonite sols may be eliminated by the adsorption of polyanions on to the positive edges of the clay platelets (1), (10). The yield stress of the non-heterocoagulated sols are far lower than those of the heterocoagulated systems of similar specific viscosity. The interparticle attraction is due to weaker van der Waal's forces between parallelly orientated plates; and the yield stress – which in such systems also depends on the dissymmetry and shape of the dispersed particles – now varies as the cube of the sol concentration.

I. Experimental

1) The swelling of sodium montmorillonite clays

Many rheological properties of gels are closely related to the swelling of the solid phase in the solvent.

We have therefore first investigated the various factors that may affect the swelling of montmorillonite clay powders in distilled water and certain aqueous electrolyte solutions.

Materials. The series of English, Mediterranean and American clays studied have been characterised in the first part of this work (1).

1) Experimental methods

α) Swelling of powders.

2 gm of the clay powder (dried to constant weight at 100° C) is spread on a porous plate (fitted into a graduated tube, of approx. 2 cm. diameter), immersed with its lower side in distilled water or electrolyte solutions. The powder absorbs water slowly through the plate, and constant volume (at atmospheric pressure) is reached after 3–4 days.

Alternatively, the clay powder is sprinkled gradually (over a period of 30 minutes) into 100 ml of solution contained in a graduated measuring cylinder, and the swollen clay allowed to equilibrate without disturbance for 3 days.

Similar results have been obtained by both methods; and the swelling volume (V_{sw}) is expressed in terms of ml gel per gm of dry clay powder.

β) "Sedimentation" of dilute sols.

Dilute sols (0.02 gm/ml) are centrifuged in graduated tubes at 500–5000 g to constant volume of sediment.

The volume (V_s) of the concentrated gel 'thrown out' of the dispersion is read off, and expressed in terms of ml per gm of dry clay content of this gel.

2) Results

α) Swelling of clay powders

Distilled water

The results for the swelling volumes of typical series of sodium-calcium montmorillonites in distilled water are presented in Table 1.

The swelling volume increases with enhanced disaggregation of the clay, and reaches appreciable values

Table 1
'Swelling volume' of montmorillonite clays in distilled water (20° C: $p_H = 8.5$)

Clay	Exchangeable sodium content (in terms of clay mineral content)	Particle size (d)	Dissymmetry coefficient of sodium clay (p)	Swelling Volume (V_{sw})
Wyoming bentonite I	92 me/100 gm	0.10 μ	25—50	15.0 ml/gm
„ „ II ...	98	0.09	100	26.5
Hectorite	104	0.15	500	30.0
Series C.....	0	4.5		1.5
	24	1.5		3.5
	40	0.5		7.5
	63	0.3		11.0
	70	0.25	300	12.0
Series E	0	0.5		3.0
	20	0.4		11.0
	42	0.25		17.0
	63	0.15		18.0
	72	0.09	50—100	18.0
Series F	23	0.3		8.0
	40	0.15		15.0
	60	0.10		19.0
	78	0.09	100	22.0

as $d < 0.3\ \mu$. In all cases the volume of water 'retained' on 'swelling', by unit weight of clay at atmospheric pressure, is far higher than that adsorbed from the vapour phase.

For a series of montmorillonite clays of similar exchangeable sodium content and average particle size, the swelling volume tends to increase with the anisometry of the dispersed particles. The long needles of hectorite can emmesh or entrap a far larger volume of water, per unit weight of clay, than the plates of sodium clays *C* and *E*, or those of the 'fluffy' Wyoming bentonite *I*.

Solutions of peptising anions

The swelling of montmorillonite clays has also been studied in solutions of peptising anions, such as the hexameta-phosphate, etc. The degree of dispersion of the dilute sols (c 0.04 gm/ml) may be somewhat increased; while the overall swelling volume is decreased some 20 to 25 per cent.

β) Sedimentation of dilute clay gels

The equilibrium sedimentation volume (V_s) will vary with the external centrifugal force (F) applied, but at any value of F, V_s varies with the exchangeable sodium content, anisometry, etc. in a similar manner to that observed for the swelling volumes.

Generally V_s is of the same order as V_{sw} (at atmospheric pressure), at $F = K$ gravities, where K is the apparent relative viscosity of the unstirred clay-water system at equilibrium. V_s decreases with increasing F to values in the range 0.7 to 0.4 V_{sw} (at F = 500–5000 g).

II. The sol-gel transformation

Two types of sodium montmorillonite sols have been studied. When dispersed in distilled water, the clay platelets generally possess an appreciable negative surface change, while natural cleavage of the plates perpendicular to the lattice structure leads to extensive free valency charges that may be either positive or negative (11), (12). Sols prepared in this way exhibit 'heterocoagulation'; i. e. in the absence of externally applied shear, the positive edges orientate themselves perpendicular to the negative surfaces of adjacent platelets, and the sols set to gels of a definite yield value (2), (3). The heterocoagulation may in turn be eliminated by adsorption of polyanions on to the edges of the montmorillonite platelets (1), (10), or by selfneutralisation through heat-treatment of the sols at 70–90°C (13).

In this work, the thixotropy has been measured in terms of,

1) the rate of gelation at zero shear.
2) the maximum gel strength developed at zero shear.

The Rate of gelation

1) Experimental method

The well-stirred sols (prepared as outlined in Part I) have been left to stand undisturbed on the platform of a Stormer viscometer, with the rotating cylinder immersed in the sol; the gel strength is measured after different time intervals. (Gel strengths are expressed in terms of the minimum yield stress in gm/cm² required just to cause rotation of the Stormer cylinder one-tenth of a revolution within the gel under test.)

The gel strength has been followed as a function of the time between the cessation of stirring and release of the rotating cylinder.

The maximum gel strength (S_∞) is generally reached after 30–60 minutes.

2) Results

a) Heterocoagulated systems

The gel strength rises from S_0 (the initial gel strength, generally measured some 15 seconds after cessation of

stirring) to a maximum value of S_∞. As the rate of gelation increases with rise in solids content, the gelation may be practically completed within 15 sec. in the more concentrated sols, and for such systems S_0 has little significance.

At constant sol concentration, that rate of gelation (dS/dt) varies at any time with gel strength (S_t) according to first order reaction kinetics.

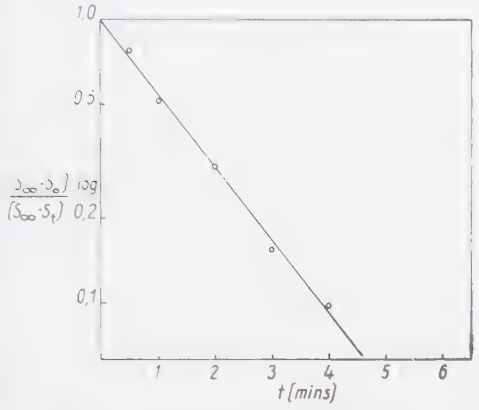


Fig. 1A. Kinetics of gelation of an 0.05 gm/ml sodium montmorillonite Sol. (20° C: pH 8.5)

The results for a typical Wyoming bentonite sol are presented in fig. 1A: similar results have been obtained with the other clay sols examined. It is seen that,

$$\log \frac{S_\infty}{(S_\infty - S_t)} = - k_G t \qquad [1]$$

i. e. at any time t,

$$dS/dt = k_G (S_\infty - S_t), \qquad [1A]$$

where k_G is the rate constant for the gelation process, in sec^{-1}.

The rate of gelation may also be conveniently expressed in terms of the 'half-life' $(t_{\frac{1}{2}})_G$: – i. e. the time at which the gel strength of the system reaches the value,

$$S_{\frac{1}{2}} = S_0 + (S_\infty - S_0)/_2,$$

while

$$(t_{\frac{1}{2}})_G = \log_e 2/k_G \qquad [2]$$

The 'half-life' in turn varies with sol concentration (c) and the temperature (T) of the sol.

In fig. 1B we have plotted $(t_{\frac{1}{2}})_G$ as a function of c, and of S_∞. It is seen that

$$(t_{\frac{1}{2}})_G = \alpha/S_\infty \qquad [3]$$

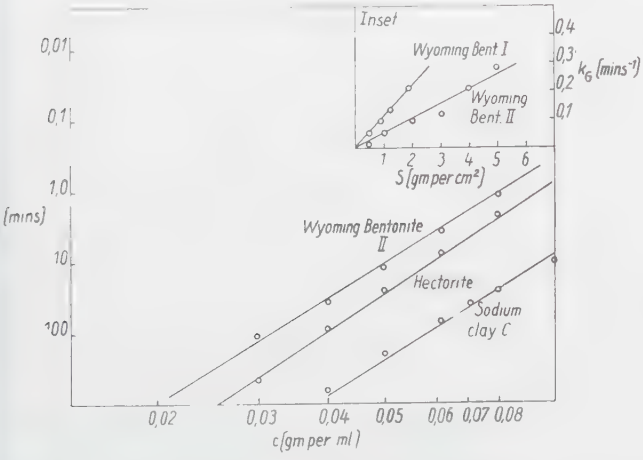


Fig. 1B. Gelation of sodium montmorillonite sols. Variation of the rate constant with solids content. (20° C: pH 8.5)

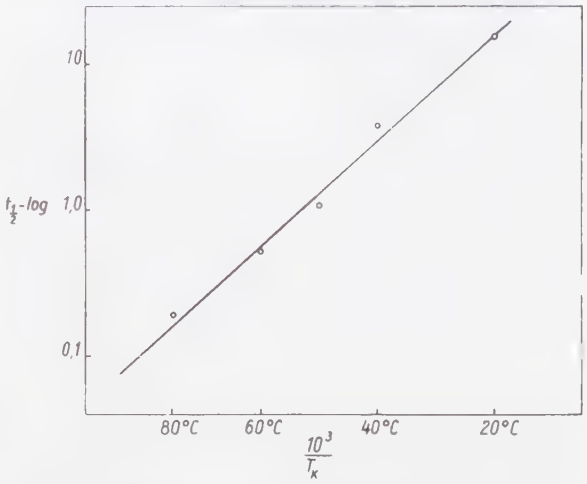


Fig. 1C. Gelation of sodium montmorillonite sols. Variation of the rate constant with temperature. (20° C: pH 8.5)

and

$$(t_{\frac{1}{2}})_G = \beta c^{-m}, \qquad [4]$$

where α, β are constants for a particular clay; and $m \triangleq 5$.

It follows from relation [4] that

$$dc_t/dt = k c^6, \qquad [4A]$$

where c_t is that concentration of the dispersed clay particles still not participating in the gel structure, at time t.

α and β in turn vary with the size and shape of the dispersed particles. For most of the clays examined the values of α observed are generally lower than those of Hauser (5) for Wyoming bentonite sols. The very small platelets in these sols encouraged both rapid rates of gelation and higher final gel strengths.

The rate of gelation also rises rapidly with temperature. The results for a typical Wyoming bentonite sol are presented in fig. 1C.

Over the temperature range $T = 15$–$80°$ C, k_G varies with T according to the relation,

$$k_G = A e^{-E/R\,(273+T)} \qquad [5]$$

From the plot of k_G or $(t_{\frac{1}{2}})_G$ against $1/(T + 273)$, the energy of activation (E) for the formation of a permanent gel structure has been estimated. E varies from 14,000–17,000 cals per gm mol, for various sodium montmorillonites of B.E.C. = 80–90 me/100 gm.

Similar results have been presented in a recent work of Winkler (24).

β) Non-heterocoagulated systems

Only the more concentrated sols show definite mechanical strength: and the optimum yield stress is

generally rapidly developed within one or two minutes after cessation of stirring.

III. The mechanical strength of sodium montmorillonite gels

Sodium montmorillonite gels show very limited elasticity, and application of low shearing stress has little effect. Beyond some limiting shearing stress, however, the gel structure breaks down, laminar flow prevails, and the system reverts to the sol form. The mechanical strength of such systems cannot thus be characterised by a rigidity modulus, but is measured by the minimum yield stress that leads to gel breakdown.

The 'gel strength' of systems prepared from the series of clays examined in Part I has been studied, and followed as a function of the solids content, and specific viscosity of the original clay sol.

a) Variation of gel strength with solids content

Non-heterocoagulated systems. The optimum yield stress of these systems increases with solids content according to the relation,

$$(S_0)_{non\text{-}het} = kc^3. \qquad [6A]$$

(Refer to fig. 2A).

in the more concentrated sodium montmorillonite sols, follows the Schultz-Blaschke relation, for systems of anisometric particles:

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k'[\eta]^2c^2 + k''[\eta]^3c^3 \qquad [7]$$

$[\eta]$ the intrinsic viscosity depends on the anisometry $[p]$ of the solvated clay platelets, while k', k'' represent interparticle attraction at unit anisometry.

At any sol concentration, the term $\overline{\eta}_{sp} = \eta_{sp} - c[\eta]$ will thus measure the contribution of the latter factor to the specific viscosity, (14), while at high sol concentrations, $\overline{\eta}_{sp} = k''c^3[\eta]^3$.

The gel strength is a measure of the shearing stress at which the internal attractive forces between the dispersed particles have been overcome, and laminar flow prevails (15), and we may thus expect the gel strength to be a simple function of $\overline{\eta}_{sp}$ (16).

In this work, we have followed S_∞ as a function of $\overline{\eta}_{sp}$ for the series of montmorillonite clays, at different p_H's of the systems examined, and at varying exchangeable sodium content, size and shape of the dispersed clay particles.

α) Heterocoagulated systems

For the more concentrated sols, $\overline{\eta}_{sp}$ will be mainly determined by the factor $k''c^3[\eta]^3$, while $S_0 = kc^3$ and $S_\infty = kc^6$. And indeed, whereas S_0 varies directly as $\overline{\eta}_{sp}$ at low solids content; for all the systems examined the following relation has been observed between S_∞ and $\overline{\eta}_{sp}$,

$$S_\infty = g\overline{\eta}_{sp}^2, \qquad [8]$$

where g is a constant for any particular clay that measures the maximum gel strength at constant value

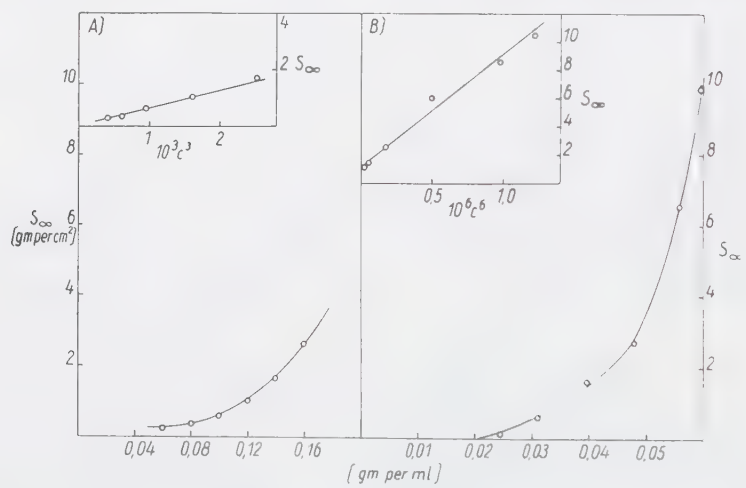


Fig. 2. Optimum yield stress of sodium montmorillonite gels. Variation with solids content.

Heterocoagulated systems. Whereas in the more dilute sols, S_0 varies with c as in equation [6A], at $c > 0.02$–0.03 gm/ml, S_∞ varies as the sixth power of the solids content:

i. e.

$$(S_\infty)_{het} = kc^6 \qquad [6B]$$

The results presented in fig. 2B are typical of all the systems studied.

b) Variation of gel strength with specific viscosity

In the first part of this work (1), it was shown that the variation of specific viscosity with solids content

of $k''c^3[\eta]^3$. At any $\overline{\eta}_{sp}$ the value of S_∞ may depend on exchangeable sodium content, size and shape of the dispersed clay particles; and on the p_H of the gel.

1) Effect of p_H

We have shown in Part I that the specific viscosity of sodium montmorillonite sols increases with rise in p_H (1).

S_∞ increases in a similar manner as $\overline{\eta}_{sp}^2$, as demonstrated in fig. 3B, for Wyoming bentonite systems.

2) Variation in exchangeable sodium content. At any solids content, the gel strength of montmorillonite systems rises rapidly with increasing exchange-

able sodium content above 40 me/100 gm to an optimum in the region of 80 me/100 gm, i. e. at somewhat higher exchangeable sodium contents than the transition ranges for specific viscosity. Typical results for clay *F* are presented in fig. 3C, for 0.06 gm/ml gels. It is seen that at exchangeable sodium contents > 20 me/100 gm, S_∞ increases with $\bar{\eta}_{sp}{}^2$ according to equation [8]. Similar results have been observed for other series of sodium-calcium clays.

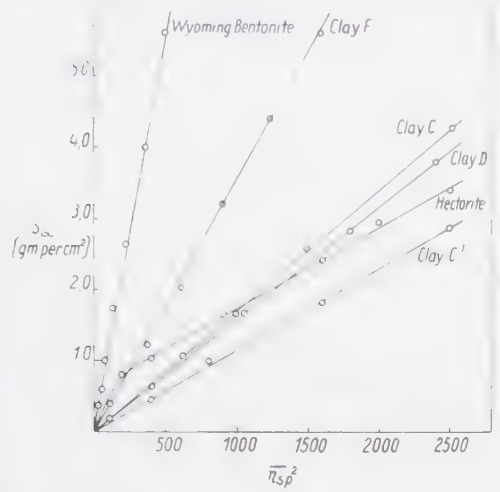


Fig. 3A. Optimum yield stress of sodium montmorillonite gels. Variation of $\bar{\eta}_{sp}$ with solids content. (20° C: pH 8.5)

3. Variation in particle shape. The values of g increase in the order, Cyprus sodium montmorillonite < English sodium montmorillonite < Ponza sodium montmorillonite < North African sodium montmorillonite < Wyoming bentonite; while Wyoming bentonite > hectorite. (Refer to fig. 3A.)

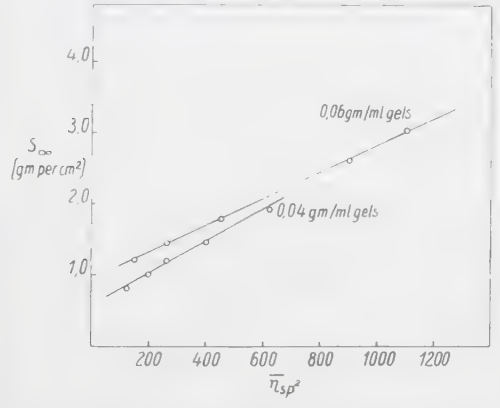


Fig. 3B. Optimum yield stress of sodium montmorillonite gels. Variation of $\bar{\eta}_{sp}$ with pH. (20° C)

They are thus related to the shape of the dispersed clay particles as demonstrated by electron micrographs (1). The strongest gels at a particular value of $\bar{\eta}_{sp}$ (i. e. $k''c^3[\eta]^3$) are obtained with systems of large well-formed platelets, while fluffy platelets or needles (although they may show more rapid rates of gelation) lead to weaker structures.

β) Non-heterocoagulated systems

For clay systems, dispersed in polyphosphate, etc. S_∞ varies with $\bar{\eta}_{sp}$ according to the relation,

$$S_\infty = g\bar{\eta}_{sp} \qquad [9]$$

Some typical results are presented in fig. 4.

The g' values vary with particle shape in a similar order to that observed with heterocoagulated systems.

Relation [9] is also observed with clay sols, submitted to prolonged heat treatment; the value of $\bar{\eta}_{sp}$ at any clay concentration may increase, but the g' values, i. e. $S_\infty/\bar{\eta}_{sp}$ tend to be lower.

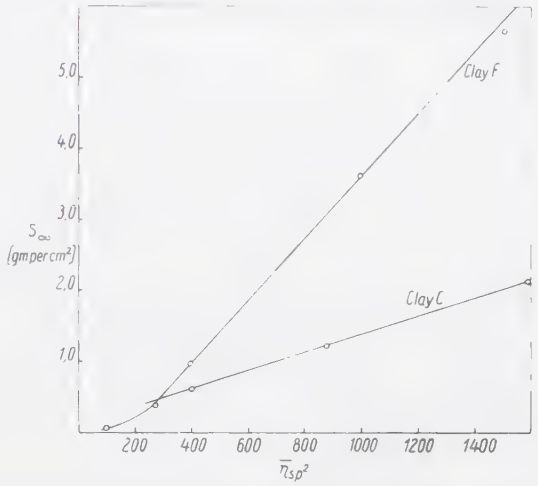


Fig. 3C. Optimum yield stress of sodium montmorillonite gels. Variation of $\bar{\eta}_{sp}$ with exchangeable sodium content. (20° C: pH 8.5)

Discussion

The swelling of montmorillonite clays

Gel systems may immobilise appreciable amounts of water, and earlier workers have postulated the existence of thick water hulls around the particles of the dispersed phase (17), (18). The results of more recent adsorption studies, however, have demonstrated that the clay-water association in montmorillonite systems would at most lead to a bound water-clay ratio of the order of 0.4 to 1.0 (19), (20) and the high swelling volumes observed with this clay mineral confirm the existence of a cellular scaffolding, as proposed by Schofield (3) and other workers. Such a structure would allow the penetration and retention of more and more water until the overall solids content had fallen to some limiting value, at which the interparticle attractive forces could no longer balance the osmotic forces of the liquid phase. And indeed, the viscosity and yield stress of sodium montmorillonite systems increases very rapidly at clay concentrations $c > c_0$ (where $c_0 = \frac{1}{V_{sw}}$). At atmospheric pressure such

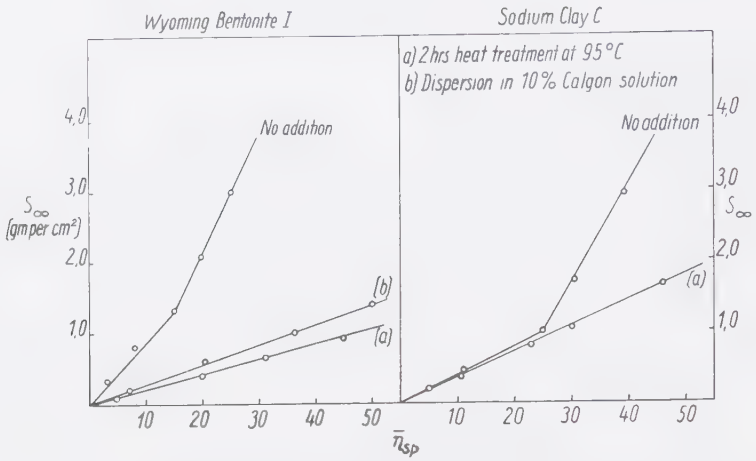


Fig. 4. Optimum yield stress of non-heterocoagulated sodium montmorillonite gels. Variation of $\bar{\eta}_{sp}$ with Solids Content.

equilibrium systems in the range C = 0.05 to 0.10 gm per ml can be reached from both directions, either by swelling of a clay powder or a concentrated paste in aqueous solutions, or by application of high centrifugal force to a more dilute sol.

For any series of montmorillonite clays, the swelling volume V_s increases with rise in exchangeable sodium content – and enhanced disaggregation of the dispersed clay platelets – to an optimum in the region of 80 me per 100 gm. Foster (21) also observed that clays of otherwise similar physical and chemical properties may yet show very different swelling characteristics, but he attributed these differences to variations in the chemical nature of the middle layer of the montmorillonite lattice. The results of this work confirm that the swelling volume (at constant external pressure) may be a function not only of particle size and exchangeable sodium content, but also of the anisometry of the dispersed particles. Structures of needle-shaped particles may 'entrap' or 'emmesh' larger volumes of water than those consisting of thin platelets of the same average particle size.

Despite the elimination of electrostatic interparticle attraction in such systems, high swelling volumes have also been observed after centrifugation of montmorillonite systems in polyphosphate solution.

The gel strength of heterocoagulated systems

The initial yield stress of heterocoagulated systems varies directly as the interparticle attraction as measured by $\bar{\eta}_{sp}$; and the experimental results confirm the theoretical concepts developed by Butler (14) to explain the high apparent viscosity of polyelectrolyte sols. On standing, the undisturbed sols gradually develop further mechanical strength, and reach an optimum value that varies as $\bar{\eta}_{sp}^2$.

Although the 'house of cards' structure is generally accepted to explain the properties of sodium montmorillonite sol-gel systems, with the exception of the earlier work of Hauser (5), little quantitative data have been presented for an actual geometric model for the former. The results of this work demonstrate that the sol-gel transformation in heterocoagulated systems follow the kinetics of a sixth order reaction: while the final optimum yield stress at $c > 0.02$ gm per ml varies as a sixth power of the solids content. The following type of structure is therefore indicated:

abcdef represents an average montmorillonite platelet of high anisometry, in which the surfaces *a*, *b* and edges *c*, *e* are negatively charged, while the edges *d*, *f* are positively charged. The positive edges of adjacent plates may orientate perpendicular to *a*, *b*, *e* and *c*, while the edges *f*, *d* can in turn orientate perpendicular to the surfaces of other adjacent plates. At any particular concentration of 'free' clay particles (n_t per unit volume of sol, at time, t) the probability of permanent orientation and contact between six such adjacent plates will vary as $n^6 t$; more exactly, Δn the number of new 'junction points' involved per second in developing the continuous structure of this

type at temperature T (° absolute), may be expressed by a relation of the form,

$$\Delta n = dn/dt = \frac{P n_t^6}{2} \cdot e^{-E/RT}, \qquad [10]$$

where P is a collision factor, E is the energy of activation for the fitting of a new platelet into the gel structure, R is the gas constant [cf (24)]. P in turn will vary as some function $f\left(p\,\frac{1}{d}\right)$ where d is the average size and p is the dissymmetry coefficient of the dispersed clay particles. At any particular temperature (T), therefore,

$$\Delta n = a_T n_t^6, \qquad [11]$$

where a_T is a constant.

n_t varies from $n_t = n_0$ at $t = o$, to $n_t = zero$ at $t = \infty$.

The total number (N) of junction points formed at the completion of gelation, however, will be independent of temperature, and as a fast approximation

$$N \text{ will equal } a'(n_{av})^6, \qquad [12]$$

where n_{av} is an overall average value of n_t.

As a first approximation, we assume that $n_{av} = n_0/2$, while for any series of clay sols, n_0 varies directly as the sol concentration c:

$$\text{whence } N = a'' c^6, \qquad [13]$$

where a'' is a constant.

Hermans (8) has proposed that in thixotropic systems the strength of the junction points is practically constant, and to a first approximation in such systems,

$$S_\infty = Ns, \qquad [14]$$

where s is the strength of each junction point.

$$\text{i.e. } S_\infty = a'' c^6 s \qquad [15]$$

$$= a'' f\left(p\,\frac{1}{d}\right) c^6 s, \qquad [16]$$

Relation (10) may furthermore be written in the form,

$$dc/dt = b_T c_t^6, \qquad [17]$$

where c_t is the concentration of 'free' clay particles still to participate in the gel structure, and b_T is a temperature dependent constant.

And approximately,

$$ds/dt = b'_T (S_\infty - S_t), \qquad [18]$$

These relations have indeed been observed experimentally. Hauser (5) has demonstrated that at any clay concentration, the strongest gels were obtained with a particular clay with particles of the smallest diameter, irrespective of the lower p values. This work also demonstrates that the shape of the dispersed clay particles may be of importance. For a series of clays of similar exchangeable sodium content and particle size, the gel strength (S) at constant $c[\eta]$, i. e. at constant $f\left(p\,\frac{1}{d}\right) \cdot c^6$ values, increases in the order $S_{\text{parallepipeds}} > S_{\text{cylinders}} > S_{\text{spheroids.}}$

The constant 'g' may represent the degree of 'cross-linking' for a particular shape of montmorillonite plate; this is greatest for systems of wellformed thin plates, and least for structures of needles or fluffy particles.

In a recent work Engelhardt (25) has indicated that the overall potential of a system with electrostatic attraction between adjacent positive and negatively charged particles is at a minimum at some definite distance between the particles. From simple geometric considerations, we may indeed roughly estimate the value of r, the average distance apart of positive edges and negative plate surfaces in the 'house of cards' structures.

For example, let us consider a montmorillonite gel of concentration 0.05 gm/ml, with average interparticle separation d' of the order of 2000 Å, i. e. $2 \cdot 10^{-5}$ cm (19). The number of junction points N per ml of gel, then equals about $1.3 \cdot 10^{-15}$.

For $S = 2000$ dynes/cm^2, the electrostatic attractive force per junction point S then is S/N, i. e. $1.5 \cdot 10^{-12}$ ergs/cm^3. Verwey and Overbeek have presented data for the repulsion between similarly charged platelets (22); and these results can also be used to estimate the value of r for adjacent attracting plates of opposite charge.

For $\psi_0 = 50\ mv$, the above S value corresponds to $r = c\ 15$ Å: while at $\psi_0 = 100\ mv$, $r = c\ 10$ Å.

It is seen that adjacent plate edges and surfaces may be already very close together, for gels of solids content of 0,05 gm per ml.

The gel strength of non-heterocoagulated systems

The mechanical strength of non-heterocoagulated systems is far lower than that of heterocoagulated systems of similar specific viscosity. The yield stress of such systems is mainly determined by weak short-range van der Waals attractive forces; and S varies directly with $\overline{\eta}_{sp}$ over a wide range of solids content.

From equations [7] and [9] it follows that at $c > 0.02$ gm/ml,

$$S = g' k' c^2 [\eta]^2 \qquad [13]$$

According to Simha, $[\eta]$ varies approximately as p^2 (1); while in the more concentrated sols, $\frac{c}{d}$ will be inversely as the particle separation: and equation (13) can be written in the form,

$$S = g' k' (p^2/\bar{d})^2 \qquad [14]$$

For any particular value of p, the shape factor g' is greatest for plates and increases in the order, plates > cylinders > spheroids.

A similar relation for the internal attraction in systems of anisometric particles has been derived theoretically in a recent work by Vold (23).

Conclusions

1) The sol-gel transformation in sodium montmorillonite systems follows the kinetics of a sixth order reaction with respect to solids content; and rate of gelation varies as a sixth power of sol concentration, and also depends on the size and shape of the dispersed clay particles. The rate also rises with temperature; and the experimental results indicate an energy of activation for formation of permanent gel structure of the order of 14,000 – 17,000 cals per gm mol for clays of B.E.C. of 80–90 m. e./100 gm.

2) The maximum gel strength varies as the sixth power of both sol concentration and intrinsic viscosity of the dispersed particles. At constant $c[\eta]$ values, the gel strength also depends on the shape of the latter; and the strongest gels are obtained with systems of large well-formed platelets.

3) The experimental results can be explained by the 'house of cards' hypothesis proposed by earlier workers.

In a sol of concentration 0.05 gm clay mineral per ml with an average interparticle separation of c 2000Å, the distance apart of the adjacent positive edges and negative plate surfaces is of the order of 10–15 Å.

Acknowledgements

The contents of the above two papers are based on work carried out at the Clay Development Laboratory of F. W. Berk & Co., Ltd., over the period 1953–55.

I wish to acknowledge my thanks to that Company for permission to publish this work.

Abstract

The swelling of a series of sodium montmorillonite clays, and the thixotropy and gel strength of the clay sols, has been studied as a function of solids content, and the effects of varying p_H, exchangeable sodium content, shape and size of the dispersed particles have been investigated.

The sol-gel transformation follows the kinetics of a sixth order reaction with respect to solids content; and the rate of gelation depends on the size and shape of the dispersed clay platelets. The optimum gel strength of heterocoagulated systems varies as the sixth power of the solids content (c), and of intrinsic viscosity $[\eta]$; and the strongest gels at constant $c[\eta]$ values are obtained with systems of large well-formed platelets. Needles and fluffy particles lead to lower gel strengths.

A simple geometric model has been postulated to explain the experimental data, based on Hermans' hypothesis, that in thixotropic gels the strength of all the junction points is appreciably constant, and that the optimum gel strength depends mainly on the number of junction points.

Zusammenfassung

Es wurde die Quellung einer Reihe von Natrium-Montmorilloniten sowie die Thixotropie und Gel-Festigkeit von Ton-Solen als Funktion der Konzentration der festen Phase geprüft, ferner die Auswirkungen von p_H-Variationen, austauschbarem Natriumgehalt, Gestalt und Größe der dispergierten Teilchen untersucht.

Der Sol- und Gel-Übergang folgt den Regeln einer Reaktion 6. Ordnung in bezug auf den Gehalt an festem Anteil. Die Geschwindigkeit der Gelierung hängt von Größe und Gestalt der dispergierten Ton-Plättchen ab. Die optimale Gelfestigkeit von einem hetero-disperskoagulierten System variiert mit der 6. Potenz der Konzentration an festem Anteil und mit der Intrinsic-Viskosität (η). Die festesten Gele bei konstanten Werten von c, (η) werden mit Systemen von großen, gut geformten Plättchen erhalten. Nadeln und flockige Teilchen führen zu weniger großen Gelfestigkeiten.

Ein einfaches geometrisches Modell wird vorgeschlagen, um die experimentellen Daten zu erklären, das auf der Grundlage von Hermans Hypothese beruht, daß in thixotropen Gelen die Festigkeit aller Bindungspunkte im wesentlichen konstant ist und daß die Gelfestigkeit hauptsächlich von der Zahl der Bindungspunkte abhängt.

References

1) Packter, A., (Part I) Kolloid-Z. **149**, 109 (1956).
2) Hofmann, U. and A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).
3) Schofield, R. K., Trans. Brit. Ceram. Soc. **39**, 147 (1940).
4) Broughton, G. and L. Squires, J. Phys. Chem. **40**, 104 (1936).
5) Hauser, H. E. and C. E. Reed, J. Phys. Chem. **41**, 911 (1937).
6) Rehbinder, P., Discussions Faraday Soc. **18**, 312 (1954).
7) Williams, F. J., J. Phys. Chem. **57**, 6 (1952).
8) Hermans, P. H., Kruyt's 'Colloid Science', Vol. 2, Ch. 12 (Amsterdam 1945).
9) Ferry, J. D., Advances in Protein Chemistry **4**, 1 (1950).
10) Garrison, A. D., Trans. A. I. M. M. E. **136**, 175 (1940).
11) Grim, R. E., 'Clay Mineralogy', Ch. 3 (London 1953).
12) Schofield, R. K., J. Soil Sci. **1**, 1 (1949).
13) Packter, A., unpublished work (1955).
14) Butler, J. A. V., Trans. Faraday Soc. **50**, 612 (1954).
15) Sherman, P., J. Colloid Sci. **10**, 65 (1955).
16) Sanders, P. R. and A. G. Ward, Nature **176**, 26 (1955).

17) Mattson, S., Soil Sci. **33**, 302 (1932).
18) Kramer, P., J. Franklin Inst. **231**, 1 (1941).
19) Mering, J., Trans. Faraday Soc., **42 B**, 205 (1946).
20) Hendricks, S. B. et al., J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1451 (1940).
21) Foster, M. D., Amer. Mineral **38**, 994 (1953).
22) Verwey, E. J. W. and J. Th. G. Overbeck, Trans. Faraday Soc. **42 B**, 117 (1946).
23) Vold, M. J., J. Colloid Sci. **9**, 451 (1954).
24) Winkler, H. G. F., Kolloid-Z. **105**, 29 (1943).
25) Engelhardt, W., Kolloid-Z. **102**, 217 (1943).

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Über die Oberflächenzustände von Katalysatorteilchen

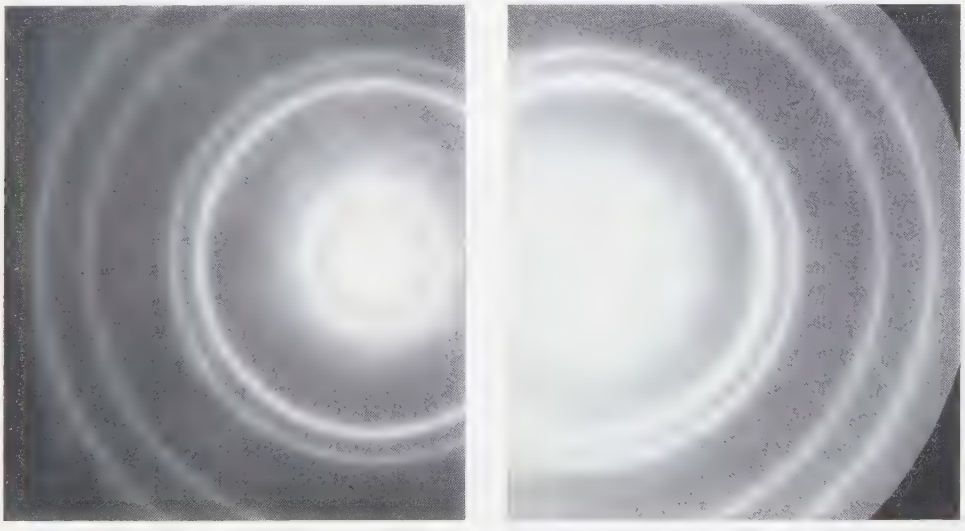
*Von S. Yamaguchi und T. Takeuchi**)

Mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 12. Mai 1956)

Einleitung

Die harten Elektronenstrahlen (Wellenlänge: ca. 0,02 Å) durchdringen die dickeren Teilchen (1), weichere Elektronenstrahlen (Wellenlänge: ca. 0,05 Å) durchdringen nur die Oberflächenschichten. Um die Oberflächenzustände der Katalysatorteilchen mit Hilfe der Elektronenbeugung zu prüfen, wurden daher härtere und weichere Elektronenstrahlen abwechselnd angewandt.



a b

Abb. 1. Elektronenbeugung an Pulver von Platinkatalysatoren
a) Wellenlänge: 0,0302 Å, b) Wellenlänge: 0,0523 Å, 2fach nachvergrößert.

Ergebnisse der Experimente

1. Katalysator des reduzierten Metalls

Pulver von katalytischem Platin wurde durch Reduktion von Platinsäure mit Wasserstoff bei etwa 50° C hergestellt. Diese Probe ergab die Beugungsbilder gemäß Abb. 1a und b. (Abb. 1a Wellenlänge: 0,0302 Å und Abb. 1b 0,0523 Å). Beide Beugungsbilder entsprechen derselben Lage der Probe. An den beobachteten Beugungsringen insbesondere, findet sich kein Refraktionseffekt. Dies bedeutet, daß es keine kristallographisch regelmäßig ausgebildeten Netzebenen auf den Katalysatorteilchen gibt.

Die Beugungsringe, gewonnen mit weicherer Strahlung, sind wohl diffuser als dieselben mit härterer. Aber die beobachtete Verbreiterung der Beugungsringe mit der Wellenlänge ist etwas stärker als die theoretisch zu erwartende (Abb. 2). Diese Abweichung besagt, daß der Zustand in der Oberfläche der Katalysatorteilchen verschieden von dem im Inneren ist. Diese Größe der Abweichung entspricht etwa dem Maß an Aktivität des Katalysators.

*) Universität Toyama, Japan.

2. Zinkoxydstaub

Die Probe wurde durch Verbrennung von Zinkstaub an Luft hergestellt. Elektronen-

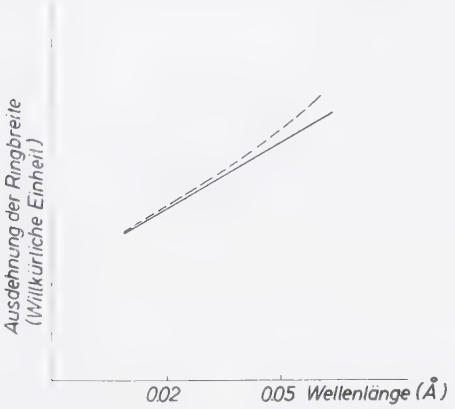


Abb. 2. Gestrichelt: beobachtete Veränderungen der Beugungsringbreite; ausgezogen: theoretisch

mikroskopisch ist bekannt, daß dieser Oxydstaub aus nadelförmigen Kriställchen besteht, mit der Längserstreckung parallel der C-Achse und mit den (100)- und (110)-Netzebenen kombiniert (2).

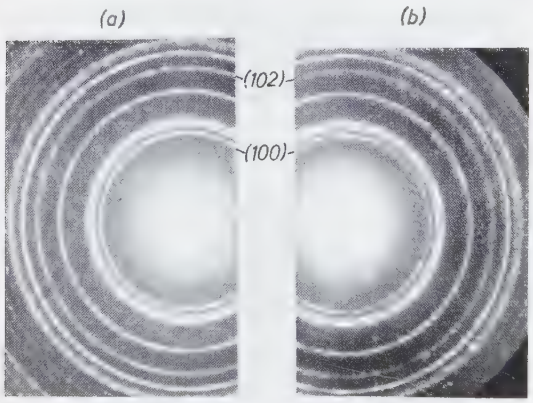


Abb. 3a. Elektronenbeugung an kristallinem ZnO-Staub
a) Wellenlänge 0,0266 Å, 5fach nachvergröß.;
b) Wellenlänge 0,0560 Å, 2fach nachvergröß.

Abb. 3 (härtere Strahlung) zeigt einen sehr geringen Refraktionseffekt an den Beugungsringen. Dagegen tritt er beträchtlich an den (100)- und (110)-Interferenzen (Abb. 3b) mit weicher Strahlung auf; denn die weicheren Elektronen werden durch die Oberflächenzustände der Kristalle stark beeinflußt. Vergleich führt zum Identifizieren der Netzebenen der Oberflächen der Teilchen. Horiuti und Mitarbeiter haben eine Theorie der Katalyse auf Grund der Tatsache aufgebaut, daß Oberflächen der Katalysatorteilchen nicht amorph sind, sondern bestimmte Netzebenen enthalten (3).

3. Promoter auf den Katalysatorteilchen

Die festen Katalysatoren enthalten häufig eine geringe Menge von Promoter. Hier wurde ein Kupferkatalysator mit NiO behandelt (1 Atom-% Ni). Dieser für Hydrierung dienende Katalysator wurde folgendermaßen hergestellt: Eine wäßrige, die Nitrate dieser Metalle enthaltende Lösung wurde getrocknet und zu den Oxyden kalziniert, die mit Wasserstoff bei ungefähr 300° C reduziert wurden. Abb. 4b (weiche Strahlung) zeigt die für NiO charakteristischen Beu-

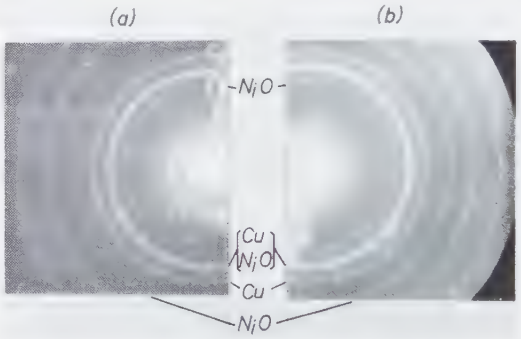


Abb. 4a. Elektronenbeugung an Kupferkatalysator mit NiO verstärkt
a) Wellenlänge 0,0276 Å, 4fach nachvergröß.;
b) Wellenlänge 0,0486 Å, 2fach nachvergröß.

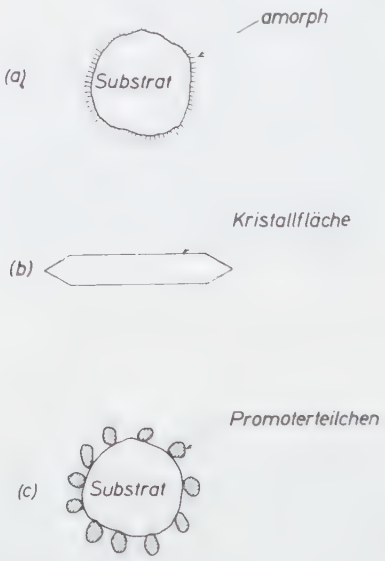


Abb. 5. a) amorphe Oberfläche,
b) kristalline Oberfläche,
c) Oberfläche, auf der Promoterteilchen zerstreut liegen

gungsringe stärker als Abb. 4a (harte Strahlung). Dies besagt, daß sich die Promoterteilchen auf den Oberflächen der Kupfersubstrate verteilen.

Zusammenfassung

Durch Vergleich der Beugung mit weicheren und der härteren Elektronenstrahlen (Wellenlängen: 0,002 und 0,05 Å) läßt sich der Oberflächenzustand der Katalysatoren analysieren. Man kann drei Oberflächenzustände bei Katalysatoren unterscheiden: amorph, kristallin und mit Promoterteilchen bedeckt (Abb. 5). Dies zeigt die Möglichkeit, die Wirkung von Katalysatoren mit Hilfe von Elektronenbeugung zu testen.

Schrifttum

1) S. Yamaguchi, J. Appl. Phys. **25**, 811 (1954).
2) C. E. Hall, Introduction to Electron Microscopy, p. 377 (New York 1953).
3) Vgl. J. Research Inst. Catalysis (Herausgeber: J. Horiuti), Sapporo, Japan (ab 1952).

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen in Kirchheimbolanden/Pfalz

Über die Geschwindigkeit der Sedimentation von Pulvern in Flüssigkeiten

Von Robert Wolff

Mit 12 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 9. Februar 1956)

I. Allgemeine Grundlagen

Wird eine Flüssigkeit mit einem unlöslichen Pulver geschüttelt, so entsteht eine Dispersion bekanntlich nur dann, wenn die Korngröße des Pulvers einen hinreichend kleinen Wert unterschreitet. Im anderen Fall tritt Sedimentation ein, indem die Körnchen mehr oder weniger schnell auf den Gefäßboden absinken, wo die insgesamt abgesetzte Pulvermenge nach hinreichend langer Zeit ein konstantes Endvolumen V_E einnimmt.

Die Sedimentation kann einmal so verlaufen, daß die zu undurchsichtiger Trübung aufgeschüttelte Mischung von Pulver und Flüssigkeit von oben her sich klärt, während das absinkende Pulver bzw. Sedimentvolumen eine scharfe Oberfläche ausbildet, deren Absetzgeschwindigkeit leicht zu verfolgen ist (Abb. 1, A); für diesen Fall hat G. J. Kynch[1]) einen theoretischen Zusammenhang zwischen Absetzgeschwindigkeit und Pulverkonzentration gefunden, der jedoch für höhere Teilchendichten (Pulverkonzentrationen) versagt. Die Sedimentation kann andererseits auch so verlaufen, daß die Mischung während des ganzen Vorganges getrübt bleibt, während das Pulver von unten her mit deutlicher Oberfläche sich ansammelt (Abb. 1, B). Kennzeichnend für diese Art der Sedimentation ist die ebenfalls leicht zu beobachtende Aufstockgeschwindigkeit der Pulveroberfläche. Aufstockende Sedimentation wurde bisher nur in Flüssigkeiten mit polaren Molekülen, absetzende sowohl an polaren als auch an unpolaren Flüssigkeiten beobachtet. In polaren Flüssigkeiten treten gelegentlich auch beide Erscheinungen nebeneinander auf (Abb. 2); die Sedimentvolumina streben dann dem Endvolumen asymptotisch zu. Wie frühere Untersuchungen von K. L. Wolf und Mitarbeitern[2]) gezeigt haben, hängt das Endvolumen von der Art der Flüssigkeit ab, in der das Pulver aufgeschüttelt wird, und zwar werden in polaren Flüssigkeiten meist deutlich kleinere Endwerte beobachtet als in unpolaren. Wird die Geschwindigkeit des Absetzens (Aufstockens) durch die Zeit gemessen, in der die Oberfläche des absetzenden (aufstockenden) Pulvers die Hälfte der Absetzhöhe (Aufstockhöhe) $2H$, d. h. des

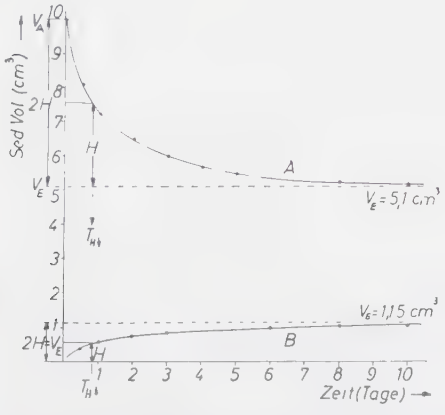


Abb. 1. Sedimentationsgeschwindigkeit von je 1 Gramm $PbCrO_4$ in 10 cm³ Butylamin (A) bzw. *n*-Propanol (B)

[1]) G. J. Kynch, Trans. Far. Soc. **48**, 166 (1952).
[2]) K. L. Wolf und D. Kuhn, Ang. Chemie **63**, 277 (1951); K. L. Wolf und R. Kurtz, Ang. Chemie **66**, 739 (1954); Farbe und Lack **60**, 483 und 528 (1954); K. L. Wolf und R. Wolff, Kolloid-Z. **138**, 181 (1954); K. L. Wolf, R. Wolff und E. Bischoff, Dtsch. Farbenz. **9**, 377 (1955).

Weges zwischen oberem Flüssigkeitsspiegel (Gefäßboden) und Oberfläche des Endvolumens zurücklegt, so ist diese Halbsetzzeit

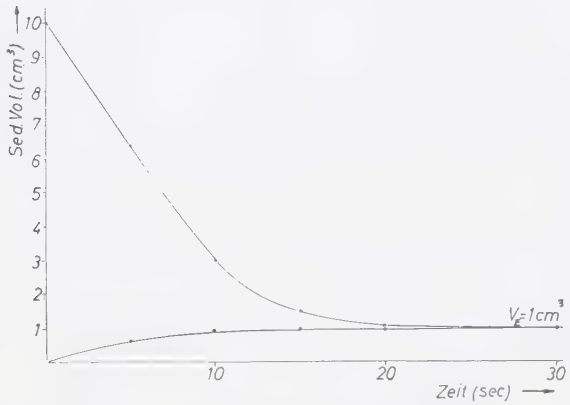


Abb. 2. Absetz- bzw. Aufsetzgeschwindigkeit von 1 g NaCl in 10 cm³ Methylacetat

$T_{H\downarrow}$ (Halbstockzeit $T_{H\uparrow}$) für ein und dasselbe Pulver in polaren Flüssigkeiten i. a. größer als in unpolaren (Tab. 1). Infolgedessen vermag die Halbwertszeit T_H (wie $T_{H\downarrow}$ und $T_{H\uparrow}$ gemeinsam genannt werden können) neben V_E (Abb. 1) einen ersten Anhaltspunkt für die Polarität der bzw. Unpolarität der Flüssigkeitsmoleküle und damit für die zwischenmolekulare Wechselwirkung zwischen Pulver und Flüssigkeit zu liefern.

Tabelle 1

Sedimentationsgeschwindigkeit von 1 g Bleichromat in je 10 cm³ verschiedener Flüssigkeiten (↓ = absetzende, ↑ = aufstockende Sedimentvolumina).

Flüssigkeit	Halbwertszeit (in Minuten)	Endvolumen (in cm³)
Diäthyläther ↓	0,7	$3,4_8$
Aceton ↓	1,0	1,7
n-Hexan ↓	3,2	4,7
Benzol ↓	5,1*)	4,9*)
Tetrahydrofuran ↓	6,5	$1,9_8$
Tetrachlorkohlenstoff ↓	6,6	5,2
n-Butyronitril ↓	8,5	$2,3_8$
Cyclohexan ↓	8,8	5,2
Methylacetat ↓	9,5	1,7
Wasser ↓	15	2,8
Dioxan ↓	52	1,8
Acetonitril ↑	84	1,4
Methanol ↑	90	0,9
Äthanol ↑	720	1,0
Formamid ↑	935	1,0
n-Butylamin ↓	1100	5,1**)
n-Propanol ↑	1350	$1,1_5$
n-Butanol ↑	1680	1,3
n-Oktanol ↑	3000	1,1

*) Schlecht reproduzierbar.

**) Umschlag der Pulverfarbe von gelb nach rot deutet auf Reaktion mit der Flüssigkeit hin. Hierdurch erklärt sich das gegenüber anderen Pulvern ungewöhnlich hohe Endvolumen.

II. Meßmethodik

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß die oben definierten Halbwertszeiten nur konventionelle, der optischen Verfolgbarkeit der Sedimentation angepaßte Maßgrößen der Sedimentationsgeschwindigkeit darstellen, für die eine theoretische Bearbeitung noch aussteht. In der Tat bilden die zwischen dem Aufschütteln in dem gesamten verfügbaren Flüssigkeitsvolumen und der endgültigen Einnahme des Endvolumens in regelmäßigen Zeitabständen notierten Sedimentvolumina die einzige experimentelle Grundlage für alle Aussagen über die Geschwindigkeit der Sedimentation. Die Halbwertszeit gibt dabei die Zeitspanne an, in welcher der Mittelwert zwischen Anfangs- und Endvolumen erreicht wird.

Für das Aufschütteln der Pulver wurden kalibrierte Schüttelzylinder mit eingeschliffenen Stopfen verwendet. Die Pulvermengen wurden auf 1 mg genau gewogen und in den Zylindern mit wenig Flüssigkeit mehrmals aufgeschüttelt. Dann wurde die Flüssigkeit bis zur oberen Marke aufgefüllt. Erst wenn das Endvolumen nach mehrfachen (u. U. 1–2 Tage dauernden) Schüttelversuchen die erforderliche Konstanz zeigt, kann die Halbwertszeit bestimmt werden. Ist diese, wie vor allem in unpolaren Flüssigkeiten der Fall, von der Größenordnung einiger Sekunden, so kann das Pulver bei Sedimentationsbeginn durch eine abwärts gerichtete Schüttelbewegung eine Anfangsgeschwindigkeit erhalten haben,

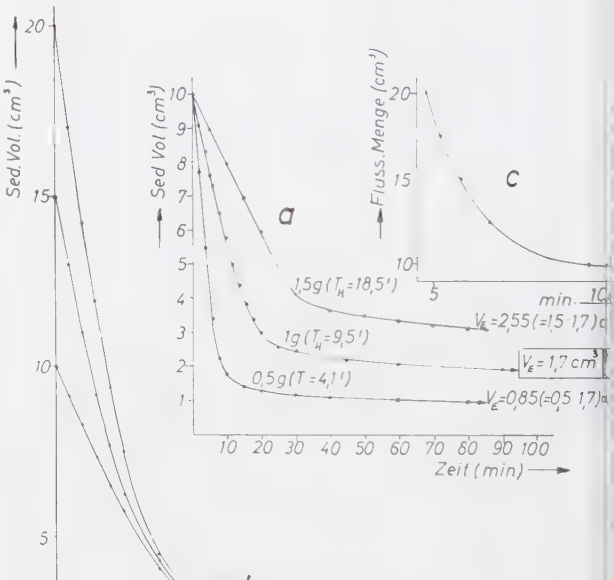


Abb. 3. a) Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Pulvermenge bei gleichbleibender Flüssigkeitsmenge ($PbCrO_4$ in Methylacetat)
b) Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Flüssigkeitsmenge bei gleichbleibender Pulvermenge (je 1 g $PbCrO_4$ in 10, 15 und 20 cm³ Methylacetat)
c) Abhängigkeit der Sedimentationsdauer von der Flüssigkeitsmenge bei gleichbleibender Pulvermenge (je 1 g $PbCrO_4$ in 10, 12.5, 15, 17.5 und 20 cm³ Methylacetat)

die den Meßwert der Halbwertszeit beträchtlich verfälschen kann. In solchen Fällen wurden die kopfstehenden Zylinder mehrfach geschüttelt und dann aufrecht abgestellt, während gleichzeitig die Stoppuhr ausgelöst wurde. In polaren Flüssigkeiten entfällt diese Schwierigkeit wegen der längeren Halbwertszeiten; die Messungen sind deshalb sehr gut reproduzierbar. Die Wahl der Zeitintervalle der Messung richtet sich nach der Geschwindigkeit der Sedimentation. Sie werden anfangs kürzer bemessen als in den flach auslaufenden Endteilen der Sedimentationskurven. Zur Zeitmessung selbst wurden normale Stoppuhren benutzt. Bei sehr schnell verlaufender Sedimentation ($T_H < 1$ min) wurden Messungen mehrmals wiederholt. Bei mäßiger ($T_H \approx 1$ — 10 min) und langsamer ($T_H > 10$ min) Sedimentationsgeschwindigkeit genügte 2–3malige Messung. Fälle, in denen die Pulveroberfläche unscharf (z. B. nach Art einer statistischen Verteilung) ausgebildet ist, wurden an Pulvern großer Feinheit und kleinen Korngrößenbereiches nicht beobachtet.

Da die Halbwertszeiten bei gleichbleibenden Flüssigkeitsmengen von der Pulvermenge abhängen (Abb. 3b und 3c) und bei gleichen Pulvermengen mit den Flüssigkeitsmengen variieren (Abb. 3a), wurde auf 1 g Pulver und 10 cm³ Flüssigkeit normiert. In welcher Weise diese normierten Halbwertszeiten Rückschlüsse auf andere Pulver- und Flüssigkeitsmengen zulassen, war durch rechnerischen Ansatz bisher nicht zu erfassen. Dagegen sind die Endvolumina den eingewogenen Pulvermengen unabhängig von der Flüssigkeitsmenge proportional.

III. Meßergebnisse

1. Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Art der Flüssigkeit

Die der Tab. 1 zugrundeliegenden Messungen sind in Abb. 4 und 5 graphisch dargestellt, Aufstockende Sedimentation wurde an dem in 12 verschiedenen Flüssigkeiten aufgeschüttelten Bleichromat nur im Falle der homologen Alkohole, des Formamids und des Acetonitrils beobachtet. Die Eigenart der Flüssigkeiten spiegelt sich nicht nur in den innerhalb weiter Grenzen schwankenden Halbwertszeiten wider, sondern auch in der Art des jeweiligen Kurvenverlaufs. Während für die in Abb. 4 aufgenommenen polaren Flüssigkeiten stetig gekrümmte Kurven resultieren, fallen die an unpolaren gemessenen in ihrem Anfangsteil nahezu linear ab, durchlaufen

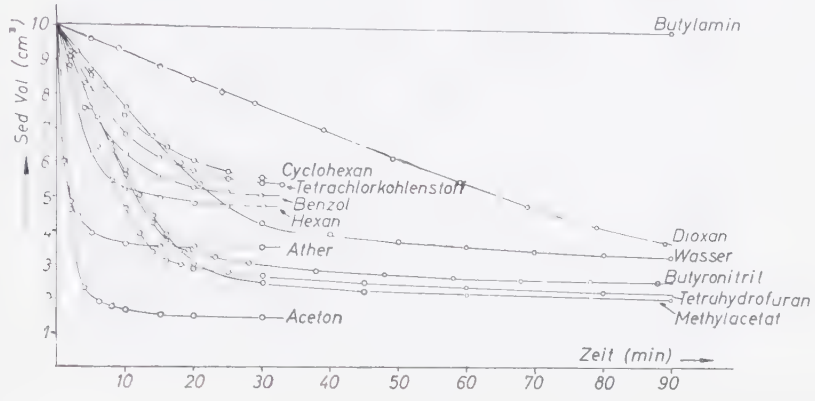


Abb. 4. Sedimentationsgeschwindigkeit von 1 g $PbCrO_4$ in 10 cm³ verschiedener Flüssigkeiten (absetzende Sedimentvolumina)

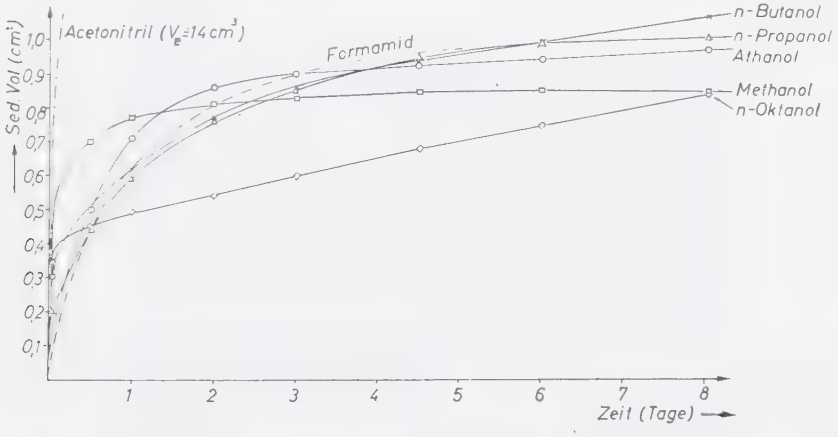


Abb. 5. Sedimentationsgeschwindigkeit von 1 g $PbCrO_4$ in 10 cm³ homologer Alkohole (Einfluß der Kettenlänge) Formamid und Acetonitril (aufstockende Sedimentvolumina)

dann eine Knickstelle und zeigen schließlich wieder einen linearen Verlauf mit geringer Neigung. Dies entspricht dem Befund von

Sedimentvolumens von 1 g Bleichromat in 10 cm³ Wasser photographisch festgehalten (Abb. 6a und b). Die scheinbare Unterschied-

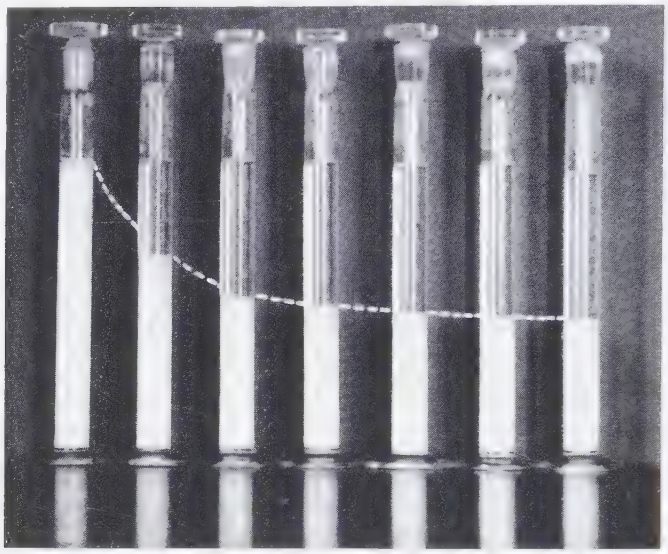
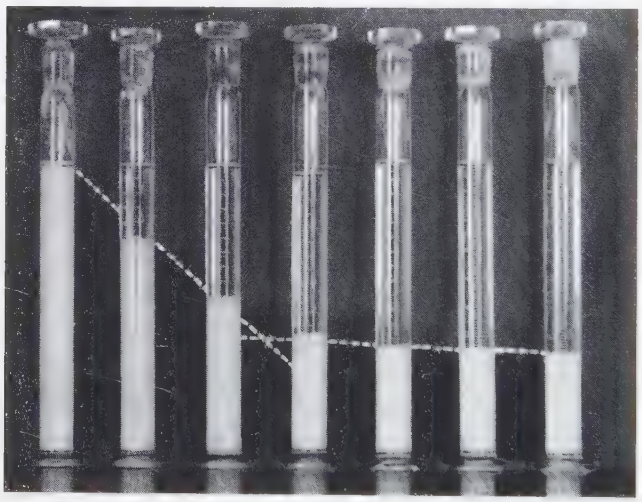


Abb. 6. a) $PbCrO_4$ in Hexan

t	0	4	8	12	16	20	24	min
v	10,0	6,8	5,35	5,1	4,9	4,8	$4,7_5$	cm³



b) $PbCrO_4$ in Wasser

t	0	10	20	30	40	50	60	min
v	10,0	$7,5_5$	$5,5_5$	4,2	$3,8_5$	$3,6_5$	3,5	cm³

R. Goto und B. Hirai[3]), nach dem die Sedimentation von Zinkoxyd, Ruß und Stärke in Benzol sehr schnell bis zu einem bestimmten Volumen und dann langsam bis zum Endvolumen verläuft. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes wurde der zeitliche Verlauf des

lichkeit im Kurventypus läßt sich dennoch auf einen gemeinsamen Nenner bringen, wenn die gemessenen Kurven durch Hyperbeln angenähert werden. Für diese ergibt die Rechnung im (V, t)-Diagramm die Gleichungen

$$\frac{V}{V_A} - \frac{V_E}{V} \cdot t = c \cdot (V + V_A) - d \qquad [1a]$$

(absetzende Sedimentation)

[3]) R. Goto und B. Hirai, Bull. Inst. Chem. Res. Kioto Univ. **28**, 67 (1952).

$$(V_E - V) \cdot t = fV - cV^2 \qquad [1b]$$

(aufstockende Sedimentation).

V_A ist das Anfangsvolumen zur Zeit $t = 0$, c, d und f sind Konstanten, die sich aus je zwei Meßpunkten leicht ermitteln lassen. Die Halbwertszeiten ergeben sich aus den Gleichungen [1a] und [1b] für $V = (V_A + V_E) : 2$ wie folgt:

$$T_{H\downarrow} = c \cdot \frac{3V_A + V_E}{2} - a \qquad [2a]$$

$$T_{H\uparrow} = f - c \cdot \frac{V_E}{2}. \qquad [2b]$$

Für die Bestimmungsstücke der Hyperbeln erhält man

a) bei absetzenden Sedimentvolumina
Asymptotenwinkel $2\varphi = \text{arc ctg}(-c)$;
$\text{tg}\,\varphi = c + \sqrt{c^2 + 1}$
Asymptotenschnittpunkt $(d - 2cV_E;\ V_E)$
Ordinatenabschnitte der Asymptoten
$\left(\frac{d}{c} - V_E;\ V_E\right)$
Halbachsen $b^2 = c(2\,\text{tg}\,\varphi) \cdot (V_A - V_E)^2$
$- (d - 2cV_E) \cdot (V_A - V_E)$; $a = \frac{b}{\text{tg}\,\varphi}$

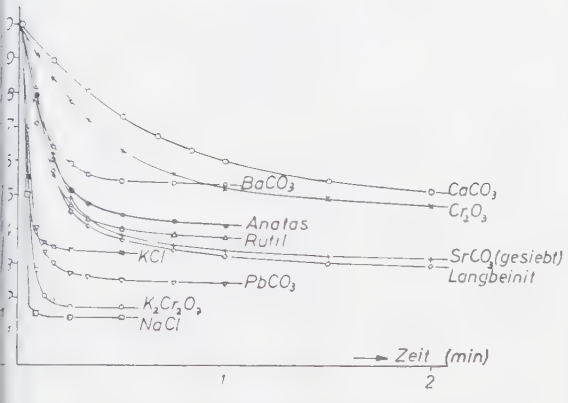


Abb. 7. Sedimentationsgeschwindigkeit von je 1 g verschiedener Pulver in 10 cm³ Benzol

b) bei aufstockenden Sedimentvolumina
Asymptotenschnittpunkt $(2cV_E - f;\ V_E)$
Ordinatenabschnitte der Asymptoten
$\left(\frac{f}{c} - V_E;\ V_E\right)$
Halbachsen $b^2 = V_E \cdot (2\,\text{tg}\,\varphi) \cdot (f - cV_E)$;
$a = \frac{b}{\text{tg}\,\varphi}$.

Vorstehende Formeln wurden probeweise auf einige der ausgeführten Messungen angewandt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt und in den dort genannten Abb. graphisch dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und berechneten Hyperbeln ist in allen Fällen gut. Wie Tab. 2 zeigt, ist die Gestalt der Hyperbeln durch die Pulvermenge und die verwendete Flüssigkeit allein noch nicht festgelegt, indem etwa nur eine Parallelverschiebung der Asymptote $V = V_E$ unter Beibehaltung des Anfangswertes V_A notwendig wäre. Es sind vielmehr die Bestimmungsstücke der Hyperbeln (a, b, φ) selbst von V_E abhängig. Infolgedessen ist eine Voraussage der Halbwertszeiten für andere Pulvermengen auf Grund der Meßreihe für beispielsweise 1 g Pulver nicht möglich.

Die obenerwähnte Verschiedenheit der Kurvengestalt für polare und unpolare Flüssigkeiten kommt in der numerischen Exzentrizität $\varepsilon = (\sqrt{a^2 + b^2}) : a$ zum Ausdruck. So findet man etwa für Bleichromat in Wasser $\varepsilon = 7{,}45$, in Hexan 2,45. Allgemein ist ε für polare Flüssigkeiten größer als für unpolare.

Abweichungen von der Hyperbelgestalt wurden nur in wenigen Ausnahmefällen beobachtet. So zeigen die Abb. 8 und 12 für Anatas in Methylacetat und für Calciumcarbonat in Ölsäure im zeitlichen Anfangsintervall einen geringeren Abfall des Sedimentvolumens als in den darauffolgenden Intervallen. Worauf dies zurückzuführen ist,

Tabelle 2
Annäherung der Meßkurven durch Hyperbeln gem. Gleichung 1 und 2

Substanzpaar	Sed. Typus	Meßwerte t_1	V_1	t_2	V_2	Hyperbelkonstanten c	d	f	Halbwertszeit gemessen	berechnet	Abbildung Messung	Näherungshyperbel
$PbCrO_4$/Wasser	↓	10 min	7,5₅ cm³	30 min	4,2 cm³	3,63	44,2	—	15 min	15,3 min	8b	4
$PbCrO_4$/Hexan	↓	3 min	7,5 cm³	15 min	4,9₅ cm³	1,024	14,59	—	3,2 min	3,2 min	8a	4
0,5 g $PbCrO_4$/ Methylacetat	↓	10 min	7,9₅ cm³	30 min	4,1₅ cm³	4,77	59,3	—	18,5 min	18,4 min	4	3a
1,0 g $PbCrO_4$ Methylacetat	↓	10 min	5,7₅ cm³	30 min	2,4₅ cm³	1,99	21,8	—	9,5 min	9,7 min	4	3a
1,5 g $PbCrO_4$/ Methylacetat	↓	4 min	5,5 cm³	30 min	1,1₅ cm³	0,715	6,96	—	4,1 min	4,1 min	4	3a
$PbCrO_4$/ Methanol	↑	½ Tag	0,7 cm³	1 Tag	0,7₇ cm³	−0,378	—	−0,121	0,06 Tage	0,05 Tage	7	5
$PbCrO_4$/Äthanol	↑	1 Tag	0,7₁ cm³	2 Tage	0,8₆ cm³	0,546	—	0,796	0,5 Tage	0,52 Tage	7	5

bedarf noch der Klärung. Betont sei, daß die den Verlauf der Meßwerte annähernden Hyperbeln rein empirisch den experimentellen Sachverhalt wiederzugeben imstande sind, ohne daß eine theoretische Bestätigung schon jetzt möglich wäre. Die gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Näherungsrechnung lehrt jedoch, daß die zeitliche Sedimentation eines Pulvers in einer Flüssigkeit weder als stationärer, noch als gleichförmig verzögerter Vorgang anzusehen ist, da sonst die Meßkurven durch Geraden bzw. Parabeln zu approximieren sein müßten.

2. Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von Art, Korngröße und Herkunft des Pulvers.

Neben der Sedimentation eines und desselben Pulvers ($PbCrO_4$) in verschiedenen Flüssigkeiten wurde die Sedimentations-

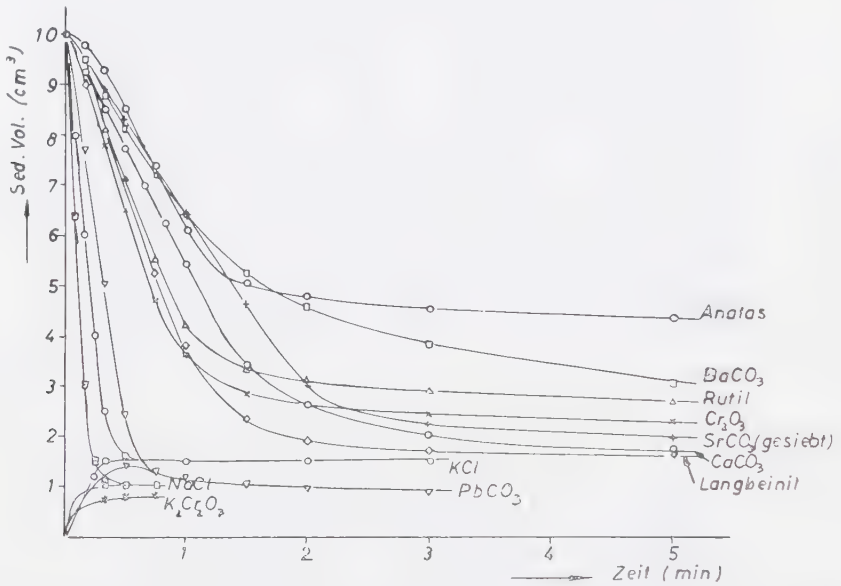


Abb. 8. Sedimentationsgeschwindigkeit von je 1 g verschiedener Pulver in 10 cm³ Methylacetat

Tabelle 3

Halbwertszeiten und Endvolumina verschiedener Pulver in Benzol und Methylacetat
(↓ = absetzende, ↑ = aufstockende Sedimentvolumina)

Pulver	Herkunft und Bezeichnung	Benzol		Methylacetat	
		V_E	T_H	V_E	T_H
$CaCO_3$	Merck gefällt rein DAB 6	4,6	30″ ↓	1,7	54″ ↓
$SrCO_3$	Merck rein a) ungesiebt				2,4″ ↓ 21″ ↑
	b) < 0,1 mm	$3,0_5$	8,5″ ↓	$1,8_4$	67″ ↓
$BaCO_3$	Merck rein	5,3	5,5″ ↓	$2,0_5$	1,2′ ↓
TiO_2 (Rutil)	Bayer Leverkusen, Titanweiß Kronos A	3,7	6,5″ ↓	2,2	39″ ↓
TiO_2 (Anatas)	Bayer Leverkusen Titanweiß Kronos B	4,0	7″ ↓	4,1	48″ ↓
Cr_2O_3	Siegle Chromoxydgrün	4,4*)	20″ ↓	2,2	33″ ↓
$PbCrO_4$	Siegle Chromgelb Nr. 48	4,9*)	6,6′ ↓	1,7	9,5′ ↓
$PbCO_3$	Merck reinst basisch	2,4	3″ ↓	$0,7_8$	18″ ↓
$K_2Cr_2O_7$	Merck reinst gepulvert	1,7	2,5″ ↓	0,8	2,5″ ↑
$K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4$	Langbeinit 0–0,06 mm Kaliforschung Hannover	2,8	6″ ↓	$1,6_2$	40″ ↓
NaCl	0,06–0,1 mm Kaliforschung Hannover	1,4	2″ ↓	1,0	6,6″ ↓ 3,6″ ↑
KCL	< 0,1 mm Kaliforschung Hannover	3,2	2″ ↓	1,5	11″ ↓ 9,3″ ↑

*) Schlecht reproduzierbar.

geschwindigkeit verschiedener Pulver in Benzol (unpolare Flüss.) und Methylacetat (polare Flüss.) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 und in Abb. 7 und 8 zusammengefaßt. Obwohl es sich bei beiden Meßreihen um die gleichen Pulver, d. h. um gleiche Korngrößen u. dgl. handelte, sind die Reihenfolgen der Endvolumina und Halbwertszeiten in beiden Flüssigkeiten keineswegs die gleichen. Bemerkenswert ist z. B. die höhere Halbwertszeit und das größere Endvolumen von Anatas gegenüber Rutil in Methylacetat, während beide Pulver in Benzol annähernd gleichen Sedimentationsverlauf zeigen. Weiter fällt z. B. das bei gleicher Halbwertszeit mehr als doppelt so große Endvolumen von Sylvin gegenüber Steinsalz in Benzol auf, während in Methylacetat die Halbstockzeit von Sylvin fast dreimal und die Halbsetzzeit fast doppelt so groß ist wie diejenige von Steinsalz und das Verhältnis der Endvolumina nur 3 : 2 beträgt. Diese Resultate weisen also noch einmal auf die Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Art der Flüssigkeit und auf den Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkungen hin, die ihrerseits je Pulver und Flüssigkeitspaar ganz unterschiedliche Verhältnisse der Grenzflächenspannungen, der Adsorptionswärmen und damit im zeitlichen Verlauf der Sedimentvolumina zur Folge haben können.

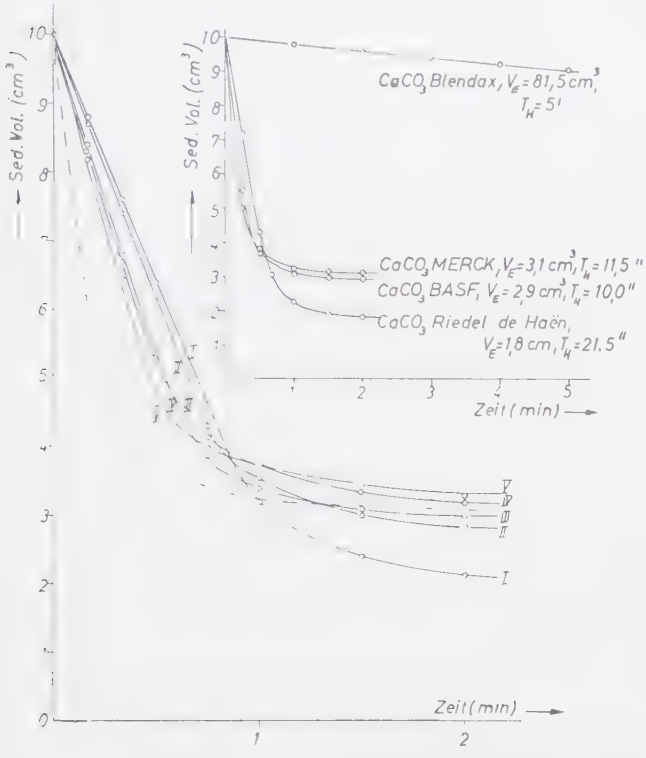

Sed. Vol. (cm³)
Zeit (min)
CaCO₃ Blendax, V_E = 81,5 cm³, T_H = 5'
CaCO₃ MERCK, V_E = 3,1 cm³, T_H = 11,5"
CaCO₃ BASF, V_E = 2,9 cm³, T_H = 10,0"
CaCO₃ Riedel de Haën, V_E = 1,8 cm, T_H = 21.5"
I
II
III
IV
V

Abb. 9. b) Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Korngröße (je 1 g verschiedener Fraktionen $CaCO_3$ MERCK in 10 cm³ Aceton)

I	< 0,05 mm	V_E = 2,05 cm³	T_H = 33
II	0,05 —0,1 mm	V_E = 2,75 cm³	T_H = 28
III	0,1 —0,2 mm	V_E = 2,95 cm³	T_H = 22
IV	0,2 —0,25 mm	V_E = 3,15 cm³	T_H = 20,5
V	> 0,25 mm	V_E = 3,25 cm³	T_H = 18
- - - - - -	unfraktioniert,	V_E = 3,1 cm³	T_H = 11,5

Unterschiedliche Halbwertszeiten und Endvolumina können jedoch auch nach ihrer Herkunft verschiedene Präparate eines und desselben Pulvers bei gleichbleibender Flüssigkeit aufweisen. Abb. 9a zeigt den Sedimentationsverlauf von je 1 g Calciumcarbonat verschiedener Bezugsquellen in je 10 cm³ Aceton. Mitunter führen sogar zeitlich auseinanderliegende Lieferungen einer und derselben Bezugsquelle zu merklichen Unterschieden in der Halbwertszeit. In solchen Fällen sind die Messungen naturgemäß nur an Proben der gleichen Lieferung reproduzierbar. Gegenüber dieser Beeinflussung der Halbwertszeit ist jedoch die Korngröße der Pulver von weit größerer Bedeutung. Die in Abb. 9a dargestellten Unterschiede im Sedimentationsablauf von $CaCO_3$ in Aceton beruhen in erster Linie auf Feinheitsdifferenzen der Pulverung. Das für bestimmte praktische Zwecke von der Fa. Blendax hergestelte $CaCO_3$ steht mit der erstaunlich hohen Halbwertszeit von 5 min den Handelspräparaten mit Halbwertszeiten von 10–20 sec gegenüber; letztere haben auf Grund ihrer gröberen Körnung im trockenen Zustand ein wesentlich geringeres spez. Volumen. Daß aber u. U. das gröbere Pulver nach dem Aufschütteln in einer Flüssigkeit das größere Endvolumen einnehmen kann, zeigt Abb. 9b am Beispiel eines in verschiedene Korngrößenbereiche fraktionierten Handelspräparates ($CaCO_3$ Merck). Dagegen ist ohne weiteres einleuchtend, daß die Halbwertszeiten stets um so größer sind, je feiner das Pulver ist. Besonders auffallend ist die Tatsache, daß bei den Abb. 9b zugrundeliegenden Messungen die Halbwertszeiten der einzelnen Korngrößenbereiche sämtlich größer sind als die des unfraktionierten Pulvers, während das Endvolumen des Bereiches kleinster Körnung kleiner und das des Bereiches größter Körnung größer ist als das Endvolumen des

Gemisches aller Korngrößenbereiche. Eine Erklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse wird wohl erst dann möglich sein, wenn Pulver genau definierter Korngrößen zur Verfügung stehen und zu Gemischen mit ebenso genau bekannter Fraktionierung zusammengesetzt werden können. Die Fraktionierung mit Hilfe von Schüttelsieben hat nämlich auch dann, wenn die einzelnen Korngrößenbereiche gleich groß sind (was in Abb. 9b

einer vorgegebenen Flüssigkeit zu ändern, bestehen zwei Möglichkeiten. Einmal kann eine Temperaturänderung beide Größen beeinflussen, zum anderen können schon Spuren bestimmter Zusatzstoffe empfindlich wirksam werden. Man bezeichnet solche Stoffe in Anlehnung an den Begriff der Oberflächenaktivität als „sedimentaktiv".

Die Temperaturabhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit wurde in einem He-

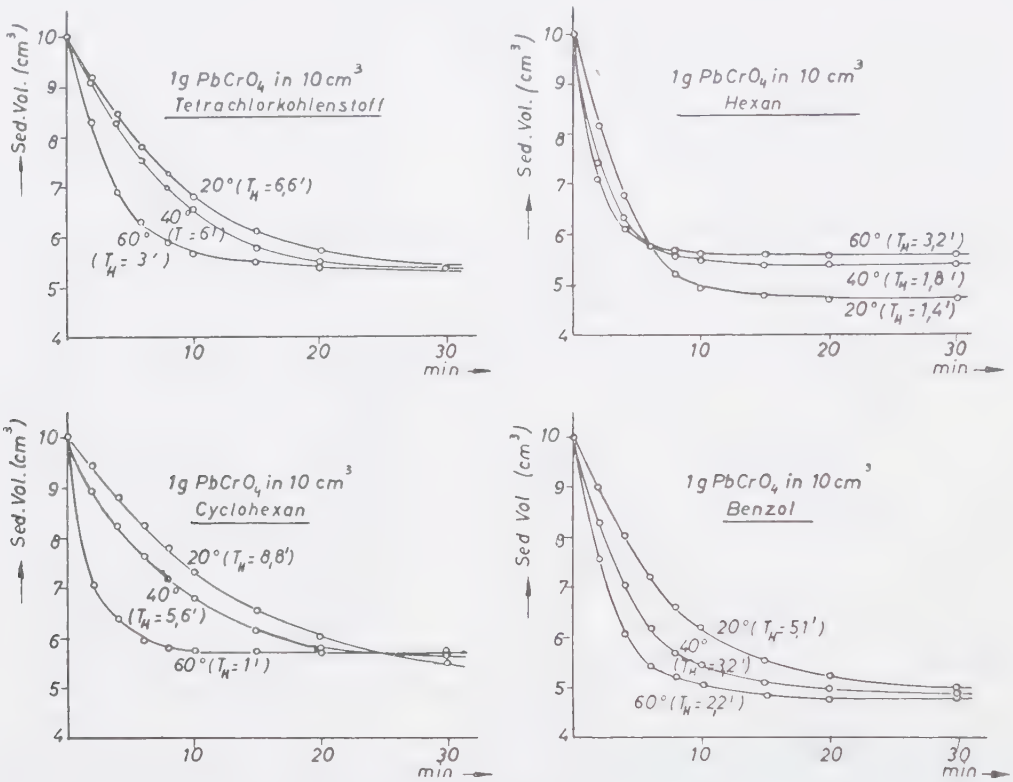


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von je 1 g $PbCrO_4$ in 10 cm³ verschiedener Flüssigkeiten

nicht der Fall ist!), den Nachteil, daß innerhalb einer Fraktion der prozentuale Anteil äquidistanter Unterfraktionen sehr stark wechseln kann. Da aber für jeden Aufschluß hierüber die weitere Siebung neben dem problematischen Modellversuch immer noch das einzige in Frage kommende Verfahren darstellt, ist die genaue Erforschung des Zusammenhanges zwischen Korngröße und Sedimentationsgeschwindigkeit mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

3. Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Temperatur und „sedimentaktiven" Zusätzen.

Um die Halbwertszeit und das Endvolumen einer eingewogenen Pulverprobe in

raeus-Wärmeschrank mit Zwischenglastür für jeweils 20, 40 und 60° C an der Sedimentation von 1 g $PbCrO_4$ in je 10 cm³ vier polarer bzw. unpolarer Flüssigkeiten gemessen. Die Abb. 10 und 11 geben einen Überblick über die erhaltenen Resultate, an denen besonders die ausnahmslose Abnahme der Halbwertszeit mit steigender Temperatur augenfällig wird. Diese Erscheinung wird auch dann beobachtet, wenn die Endvolumina den umgekehrten Effekt (Zunahme mit wachsender Temp.) zeigen, wie z. B. bei der Sedimentation in Hexan oder Cyclon-Hexan. In diesem Falle schneiden sich die (V, t)-Kurven in einem gemeinsamen Punkt. Von Bedeutung ist ferner die Tatsache, daß die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten viel

stärker ausgeprägt ist als diejenige der Endvolumina (vgl. z. B. die Meßkurven in Benzol). Während der Sedimentationsversuche in Wasser trat beim Anwärmen von 20 auf 40° C unter deutlicher Verfärbung des Pulvers von gelb nach orange eine offensichtliche Änderung der Kornstruktur und -größe ein. Bei 40° C wurde demzufolge ein bedeutend größeres Endvolumen bei stark verminderter Halbwertszeit gemessen. Bei 60° C endlich wurde ein Absetzen überhaupt nicht mehr beobachtet, doch lag in diesem Falle weder eine kolloidale Dispersion noch eine statistische Verteilung vor; das Gemisch verhielt sich vielmehr ausgesprochen thixotrop.

Der Einfluß sedimentaktiver Zusätze wurde an der Sedimentation von je 1 g $CaCO_3$ Merck in Lösungen von Ölsäure in CCl_4 mit

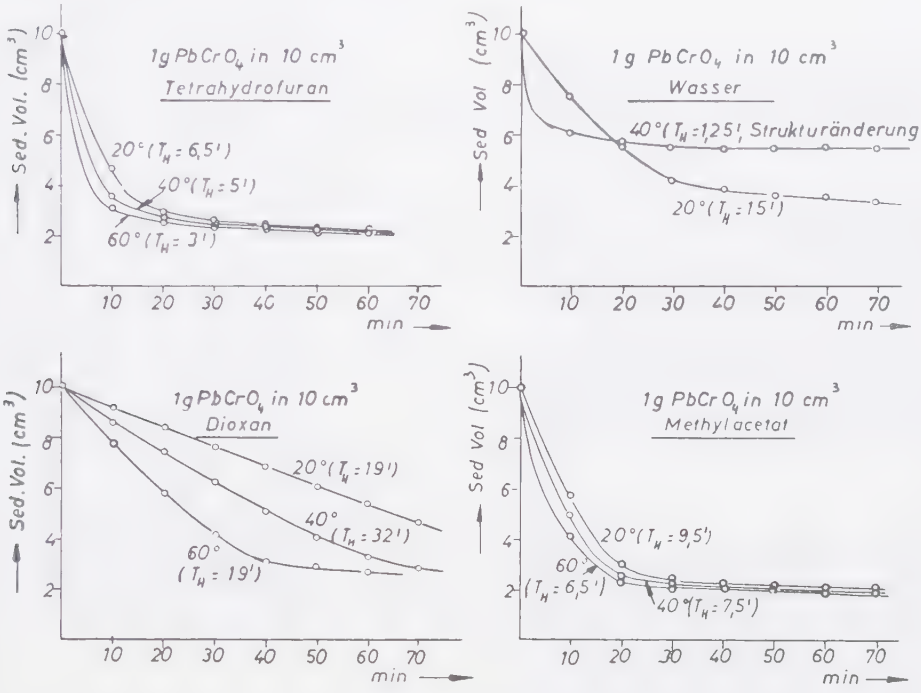


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von je 1 g $PbCrO_4$ in 10 cm_3 verschiedener Flüssigkeiten

Tabelle 4

Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Pulver- und Flüssigkeitsmenge, von der Korngröße, von der Temperatur und von sedimentaktiven Zusätzen

Durch Erhöhung der	Tendenz der Halbwertszeit	Tendenz des Endvolumens
Pulvermenge bei gleichbleibender Flüssigkeitsmenge	zunehmend	zunehmend
Flüssigkeitsmenge bei gleichbleibender Pulvermenge	abnehmend	konstant
Korngröße	abnehmend	zunehmend od. abnehmend
Temperatur	abnehmend	zunehmend od. abnehmend
Konzentration eines sedimentaktiven Zusatzes	zunehmend	abnehmend

den Molaritäten 0,0125, 0,025, 0,05 und 0,1 studiert. Mit einer starken Verminderung des Endvolumens in allen Lösungen und in der reinen Zusatzflüssigkeit gegenüber dem reinen Lösungsmittel war naturgemäß jeweils auch eine Änderung der Halbwertszeit verbunden. Hier wurde die merkwürdige Feststellung gemacht, daß ein geringer Zusatz von Ölsäure (0,0125-molare Lösung) die Halbwertszeit beträchtlich erhöht, während sie bei höheren Ölsäurekonzentrationen zunächst wieder abnimmt, um dann von etwa der 0,1-molaren Lösung an zur reinen Ölsäure hin wieder anzusteigen (Abb. 12). Genauere Aussagen über die Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von sedimentaktiven Zusätzen können erst auf Grund eines umfangreicheren Meßmaterials gemacht werden. Es scheint aber schon jetzt festzustehen, daß sedimentaktive Zusätze zwar das Endvolu-

men zu erniedrigen, die Halbwertszeit aber zu erhöhen pflegen. Eine Herabsetzung der Halbwertszeit durch sedimentaktive Stoffe konnte jedenfalls bisher in keinem Falle beobachtet werden.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, dem Leiter des Laboratoriums, für die Förderung der vorliegenden Arbeit und zahlreiche wertvolle Hinweise, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die entgegenkommende Bereitstellung der erforderlichen Mittel.

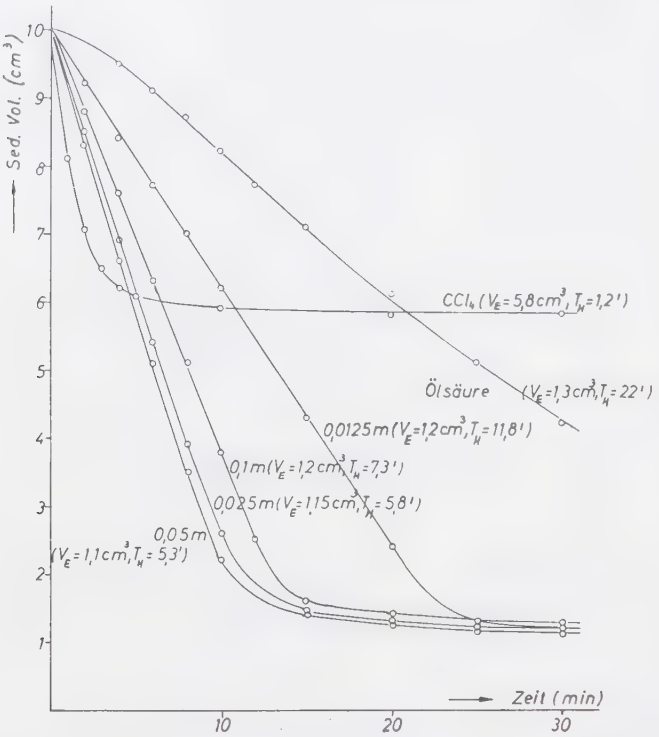

Sed. Vol. (cm³)
Zeit (min)
CCl₄ (V_E = 5,8 cm³, T_H = 1,2')
Ölsäure (V_E = 1,3 cm³, T_H = 22')
0,0125 m (V_E = 1,2 cm³, T_H = 11,8')
0,1 m (V_E = 1,2 cm³, T_H = 7,3')
0,025 m (V_E = 1,15 cm³, T_H = 5,8')
0,05 m (V_E = 1,1 cm³, T_H = 5,3')

Abb. 12. Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von sedimentaktiven Zusätzen (je 1 g $CaCO_3$ MERCK in 10 cm³ Oelsäure — CCl_4 verschiedener Molaritäten)

Zusammenfassung

Die Änderung des Sedimentvolumens (V) eines Pulvers mit der Zeit (t) hängt stark von der Polarität der Flüssigkeit ab, in der aufgeschüttelt wird. Während die Endvolumina in polaren Flüssigkeiten kleiner sind als in unpolaren, verhalten sich die Halbwertszeiten (Zeiten, in denen die halbe Sedimentationshöhe erreicht wird) umgekehrt. Die (V, t)-Diagramme lassen sich sehr gut durch Hyperbeln annähern, deren numerische Exzentrizität für polare Flüssigkeiten größer ist als für unpolare. Temperatursteigerung verkleinert die Halbwertszeit. Zusatz sedimentaktiver Stoffe vergrößert sie, verringert aber das Endvolumen. Die Halbwertszeit ist schließlich um so geringer, je gröber das Pulver ist. Die Korngröße allein ist jedoch für das Endvolumen nicht maßgebend.

Eine Theorie der beschriebenen Erscheinungen (Tab. 4), die darüberhinaus auch die Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von Viskosität und Dichte berücksichtigen müßte, steht noch aus und soll das Ziel weiterer Untersuchungen sein.

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Periodische Erscheinungen an trocknenden Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten

Von Carlo Koch

Mit 4 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 22. Mai 1956)

B. Kisch[1]) hat eine Mitteilung folgenden Titels veröffentlicht: Aphorismen zur Liesegangschen Schichtung.

Dieser Verfasser hat an kolloidfreien Salzlösungen, welche als Tropfen auf Objektträger gesetzt und ein wenig über einer kleinen Flamme erwärmt wurden, geschichtete Kristallablagerungen aufgezeigt. Er empfiehlt einen geringen Zusatz von Essigsäure zu den angesetzten Tropfen. Das gleiche Ergebnis erhält man mit jeder Substanz, die in Essigsäure löslich ist oder mit Eisessig eine lösliche Verbindung gibt, die beim Eintrocknen ausfällt. Mikroskopische Beobachtung des eintrocknenden Tropfens lehrt, daß der eintrocknende Tropfenrand nicht stetig zur Tropfenmitte zurückweicht, sondern daß dies ruckweise um je eine Zonenweite geschieht; dann steht der Rand wogend still, dann weicht er wieder mit einem Ruck bis zur nächsten Zone zurück, an der Stelle seiner letzten Begrenzung einen Rand von Kristallen zurücklassend. Meist hält der zurückbleibende Kristallkreis etwas anhaftende Mutterlauge zurück, so daß ein Flüssigkeitsring mit Kristallausfällung die letzte Stellung des Tropfens erkennen läßt. Verfasser spricht von einer „radiären Rhythmik" dieser Kristallniederschläge. „Das Vor- und Rückfluten des Tropfenrandes ist wohl der Ausdruck von Störungen der Stetigkeit in der Änderung der Tropfenform". Ich habe an eingetrockneten Tropfen hochmolekularer salzfreier Flüssigkeiten[2]) wiederholt auf die periodische, dem Tropfenrand entsprechende, parallele Streifung und radiäre Faltenbildung hingewiesen. Ich habe dort auch auf die Ablenkung des Verlaufes dieser Streifung durch zufällig in diesem Areal vorhandene Fremdkörper aufmerksam gemacht.

[1]) Kisch, B., Kolloid-Z. **65**, 316 (1933).

[2]) Koch, C., Kolloid-Z. **145**, 7 (1956).

Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen und die früheren Beobachtungen durch solche an trocknenden Tropfen von 5% Knochenleimlösung und 25% Dextranlösung ergänzt. Diese Versuchsreihen ergaben einige bisher nicht bekannte Ergebnisse, welche hier beschrieben und abgebildet werden sollen.

Zur Deutung dieser Befunde, welche während der Trocknungszeit dieser Tropfen zu erheben und der Zeit und dem Raum nach als periodisch zu bezeichnen sind, dient die Auffassung, daß hauptsächlich temperaturabhängige Änderungen des Brechungsindex (Schlieren) und der Oberflächenspannung, (Häutchen- und Faltenbildung) diesen Phänomenen zugeordnet sind. Dies dürfte bereits aus den hier vorgetragenen Ergebnissen hervorgehen. Doch sind die Bedingungen sicherlich viel komplizierter und insgesamt schwer zu erfassen. In dieser Hinsicht möchte ich erwähnen, daß nicht alle hochmolekularen Lösungen, in Tropfen zur Trocknung angesetzt, die hier beschriebenen Erscheinungen zeigen. So fehlen diese etwa an Gummi arabicum und Polyvinylpyrrolidon sowie an Lösungen verschiedener Zuckerarten.

Um die vorliegende Mitteilung nicht ungebührlich zu überlasten, beschränke ich mich auf die Wiedergabe der Befunde an 5% Knochenleimlösungen. Diese sind den an 25% Dextranlösungen erzielten wesensgleich. Den eigentlichen Versuchen vorangeschickte Dialyse dieser Lösungen hat auf die hier in Betracht kommenden Beobachtungen keinen Einfluß.

Material und Technik

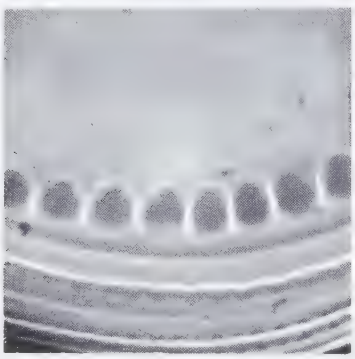
Zu diesen Versuchen wurden vorwiegend 5% Knochenleimlösungen verwendet. Wesensgleiche Ergebnisse sind jedoch auch mit höheren Verdünnungen, bis zu 0,15–0,2%, zu erzielen. Wird diese Grenze unterschritten, so bleiben die hier vorzutragenden Erscheinungen aus. Der angesetzte Tropfen trocknet in diesem Falle nach Art des Lösungsmittels ohne Zusatz ein. Die Tropfengröße wurde so gewählt, daß deren Grundfläche etwa 2,5 mm im Durchmesser betrug. Dies gestattet mit schwacher Vergrößerung einen großen Teil des Tropfenrandes zu überblicken. Die zu beschreibenden Phänomene treten nämlich nicht gleichzeitig an allen Tropfenrandpartien auf. Der mit einem solchen Tropfen beschickte Objektträger wurde über einer kleinen Flamme wiederholt leicht erwärmt und jeweils sofort unter das Mikroskop gebracht. Das Anlaufen der Frontlinie stört zwar die Beobachtung und Aufnahme der zu beschreibenden, der Zeit nach flüchtigen Erscheinungen. Läßt man mittels eines Gebläses einen Luftstrom über das Präparat streichen, so wird diese Schwierigkeit öfters überwunden. Dieser Luftstrom bewirkt ferner eine raschere Aufeinanderfolge der auftretenden pulsierenden Flatterbewegungen der gegen das Zentrum des Tropfens periodisch vorschreitenden Trocknungsfront. Diese Tatsache ist wohl, wie später ausgeführt werden soll, von einiger theoretischer Bedeutung. Was die photographischen Aufnahmen anbelangt, sind je drei, bei hoher, mittlerer und tiefer Einstellung derselben Tropfenrandpartie, zu empfehlen. Die mittlere Einstellung wurde nicht ganz genau eingehalten, da dabei keine Einzelheiten zur Anschauung kommen. Über Wärmeströmungen, Schlieren, rahmhautähnliche und Faltenbildungen in trocknenden Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten werde ich nach Untersuchungen mit dem Phasenkontrastmikroskop demnächst berichten.

Beschreibung der Präparate

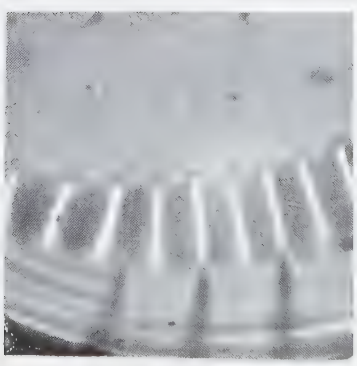
(Sämtliche Präparate entsprechen den Versuchen mit 5% Knochenleimlösung. Vergr. 45 ×.)

Abb. 1a (hohe Einstellung). Der im Bilde nach unten konvexe Tropfenrand ist durch eine schwarze Linie vertreten. Darüber, durch einen schmalen Zwischenraum von der Randschwärzung geschieden, eine helle mäanderförmige Linie mit rechteckig begrenzten Zacken. Der Abstand zwischen den einzelnen Zacken ist in den äußeren Dritteln der Figur annähernd gleich, im mittleren Drittel etwas kleiner. Das Areal innerhalb der einzelnen Zacken zeigt eine viereckige Schwärzung. Gegen die Tropfenmitte zu folgt eine periodische Aufreihung ovalärer, tropfenrandwärts etwas abgestumpfter tiefschwarzer Areale, welche durch im Bilde weiße, im Präparat hell leuchtende sanduhrförmige Zonen geschieden sind. Die Ausrichtung dieser ovalen Schwärzungen ist als regelmäßig zu bezeichnen, doch klafft

in ihrer Mitte ein großer Zwischenraum. Die Lagebeziehung zwischen den oben erwähnten Mäanderzacken und den Schwärzungsovalen sind derart, daß je eine Zacke in der Verlängerung der Längsachse des schwarzen Areals gelegen ist. 1b (mittlere Einstellung). Der Tropfenrand ist durch eine dünne schwarze Linie markiert. Die mäanderförmige Linie ist auch hier, jedoch als dunkle Linie, kenntlich. Im Zackenraum hingegen radiäre kurze hellere Striche, deren Grenzen tropfenrandwärts verschwommen sind. Zentralwärts davon eine Aufreihung grauer, annähernd rechteckiger Areale, welche durch hellere Linien begrenzt sind. Der Lage nach entsprechen hier je eine Zacke einer Begrenzungslinie der grauen Areale; die radiären Trennungslinien je einer Längsachse der in Abb. 1a wiedergegebenen ovalen Schwärzungsscheiben. 1c (tiefe Einstellung). Hier sind die radiären hellen Striche innerhalb der Mäanderzacken deutlicher. Sie tragen zentralwärts eine Schwärzungskuppe und auch zwischenständige im rechten Drittel der Abb. sichtbare annähernd rechteckige kleine Schwärzungsareale. Die nächstfolgende periodische Reihe deutlicher als in Abb. 1b.



3



4

Abb. 2a (hohe Einstellung, spätere Phase der Trocknung). Als schwarze bogenförmige Linie erscheinender Tropfenrand, auf welche ein hellerer Zwischenraum folgt. Zentralwärts von diesem helle, kleinscheibenförmige, periodisch aneinandergereihte Stellen, deren je zwei sich zu einer omegaförmigen Figur vereinigen können. Auf diese Reihe folgt eine graue breitere Zone und auf diese torbogenförmige, durch helle Linien, Punkte und Doppelpunkte geschiedene Schwärzungsareale. 2b (mittlere Einstellung). Der Tropfenrand ist durch eine schmale graue Linie markiert. An Stelle der kleinscheibenförmigen hellen Areale der Abb. 1a sind periodisch palisadenartig aufgereihte kleine Schwärzungen zu sehen. Einige dieser Schwärzungen gehen ineinander über und bilden omegaförmige Figuren. Auf diese Aufreihung folgt zentralwärts eine dunklere, dann eine hellere Linie und auf diesen Linien annähernd rechteckige graue Zonen, welche durch helle radiäre Linien voneinander geschieden sind. Die zentrale Begrenzung dieser Areale ist leicht nach oben konvex. Annähernd dreieckige Schwärzungszonen innerhalb der Zwickel zwischen je zwei dieser Bögen. 2c (tiefe Einstellung). Diese Abb. ist der vorhergehenden ähnlich. Die Einzelheiten sind hier besser kenntlich, da sowohl die Schwärzungen als die Lichtzüge besser markiert sind.

Abb. 3 (hohe Einstellung). Bereits weit vorgeschrittener Trocknungsvorgang. Der breite Trocknungssaum ist durch abwechselnd hellere und dunklere Linien gekennzeichnet. Diese Linien sind dem Tropfenrand parallel. Sie zeigen einen wellenförmigen Verlauf und stellen Rillen dar, welche den periodisch in der Zeit gestaffelten Anbildungen in den vorhergehenden Abb. als mäander- oder palisadenförmig beschriebenen Partien des trocknenden Tropfens entsprechen. Auf diesen bereits breiten Saum folgt eine Reihe torbogenförmiger Schwärzungsareale, wie bei Abb. 2a bereits beschrieben. Abb. 4 (ungenau mittlere Einstellung). Innerhalb des bereits breiten Trocknungssaumes drei radiäre keilförmige Schwärzungen, welche unscharf eingestellte Austrocknungssprünge darstellen. Dem zentralen Saumrand aufsitzend hohe annähernd fünfeckige Schwärzungsareale, welche durch helle radiäre Linien voneinander geschieden sind. Dieser Komplex wird von einem wabenförmig gegliederten Areal überdacht, welches durch einander überkreuzende Lichtzüge, die viereckige graue Zonen einschließen, gebildet wird. Als besonderer Befund gilt die Anwesenheit von 7 in ihrem Verlauf annähernd dem radiären Verlauf der Grenzlinien der fünfeckigen Schwärzungszonen entsprechenden hellgrauen Linien, über dem wabenförmigen Areal gelegen. Auf die Deutung dieser Figur wird später eingegangen werden. Hier sei erwähnt, daß auch bei stetiger Trocknung dieser Tropfen, bei etwa 42°C, die oben beschriebenen Erscheinungen, wenn auch nicht so deutlich, zu erkennen sind.

Wie bereits vermerkt, schreitet die Trocknung von Tropfen bei einigen hochmolekularen Flüssigkeiten nicht stetig vom Tropfenrande gegen die Tropfenmitte vor, sondern ruckweise. Die Trocknungsvorgänge werden durch eigentümliche optisch als Bewegungsphänomene erscheinende Veränderungen eingeleitet, welche sich am Rande eines dem Tropfenumfang parallelen Bandes abspielen. Die Breite dieses Bandes beträgt ungefähr 0,02–0,03 mm. Das Band selbst erscheint vorerst optisch einheitlich. Längs seines der Tropfenmitte zugewendeten Randes tritt ein wiederholtes Flattern oder Flimmern auf, welches durch rasch aufeinanderfolgende Aufhellung und Verdunkelung an denselben Stellen des Bandrandes verursacht wird. Die Frequenz dieses Wechsels beträgt 3–6/sec. Diese Flimmergruppen treten wiederholt auf und sind in der Zeit durch Bruchteile einer Sekunde betragende Pausen geschieden. Die Form der abwechselnd hellen und dunklen Areale ist ihrer Flüchtigkeit wegen nicht zu

erkennen. Schließlich sistiert dieses Flimmern. Als zweite Phase der Eintrocknungsvorgänge treten beständigere Vorgänge auf, welche darin bestehen, daß in periodischer Anordnung, durch lichte Grenzlinien voneinander geschieden, dunkle radiär angeordnete Areale auftreten, welche vorerst die ganze Breite des oben erwähnten Bandes einnehmen. Zur Veranschaulichung dieses Stadiums diene Abb. 4. Die Höhe der eben erwähnten dunklen Areale nimmt allmählich ab, sie bilden kleinere ovale oder torbogenförmige Figuren. Etwa gleichzeitig entstehen die als mäanderförmig oder palisadenartig bezeichneten Linien, welche als Vorstufen der soliden konzentrischen Rillen anzusehen sind. Die Erscheinungen der zweiten Eintrocknungsphase spielen sich langsamer ab und ermöglichen, durch ihre sekundenlange Dauer, photographische Aufnahmen, wie solche in der vorliegenden Mitteilung wiedergegeben wurden. Während des „Rückwogens" innerhalb des vorgeschobenen Bandes bleiben die hellen Grenzlinien der oben erwähnten hohen dunklen Areale eine Zeitlang sichtbar, wie die Abb. 4 aufzeigt. Endlich verschwinden auch diese letztgenannten Erscheinungen mit Ausnahme der eine neue Rille begrenzenden Anlagerungen. Falls die Erwärmung des Präparates nicht unterbrochen oder wiederholt wird, beginnt das eben beschriebene Spiel von neuem und endet mit einer weiteren konzentrisch zum Tropfenrand gelegenen Ablagerung. Dies dauert phasenhaft so lange an, bis eine breite Randzone des Tropfens eingetrocknet ist. Hingegen trocknet die restliche kleine zentrale Scheibe stetig ein, ohne die hier beschriebenen in der Zeit und im Raum periodischen Merkmale aufzuzeigen.

Wie bereits einleitend erwähnt, entsprechen die hier in Bild und Text wiedergegebenen Erscheinungen an trocknenden Tropfen einiger hochmolekularer Lösungen, mit Ausnahme der dem Tropfenrand konzentrischen Rillen bei bereits weiter vorgeschrittener Trocknung, nicht körperlich stabilen Gebilden. Diese Erscheinungen sind hingegen auf optische Phänomene zurückzuführen. Die Bedingungen, welche diesen Phänomenen zugeordnet sind, entziehen sich ihrer Mannigfaltigkeit und gegenseitigen Verkettung wegen einer einheitlichen Beurteilung.

Die näheren Bedingungen liegen vermutlich in räumlich begrenzten und der Zeit nach flüchtigen Veränderungen des Brechungsindex, der Oberflächenspannung, der Dampfspannung und, im Bereich des der definitiven Trocknung verfallenen Tropfenrandteiles, in einer Konzentrationserhöhung der dispersen Phase durch Verdunstung des Lösungsmittels. Dazu kommt das Auftreten feinster Faltenbildung, die ich an manchen Präparaten, annähernd radiär angeordnet, während des Trocknungsprozesses beobachten konnte. Mit Rücksicht auf die eben angedeuteten Verhältnisse ist eine Auswertung der einzelnen bedingenden Faktoren kaum möglich. Diese Schwierigkeiten sind um so größer, da beispielsweise trotz sehr zahlreicher einschlägiger Arbeiten über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Temperaturänderungen keine verbindlichen Schlüsse erzielt worden sind. Eine ausführliche Zusammenfassung der diesbezüglichen Ergebnisse findet sich bei N. K. Adam (1949), The physics and chemistry of surfaces. Die periodische Aufreihung der optisch faßbaren Trocknungserscheinungen, welche aus den beigegebenen Abbildungen ersichtlich ist, entzieht sich jedwedem Deutungsversuch.

Zusammenfassung

An randständigen Abschnitten trocknender Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten (Knochenleim- und Dextranlösungen) werden räumlich und zeitlich periodische Erscheinungen aufgezeigt. Diese bestehen in mit dem Lichtmikroskop erfaßbaren Befunden, welche hauptsächlich wohl durch Änderungen des Refraktionsindex in dem jeweils konzentrisch ruckweise gegen den Mittelpunkt des Tropfens vorrückenden trocknenden Randareal sowie durch radiäre Falten bedingt sind. Abgesehen von dem konzentrisch gerillten Relief des bereits trockenen Tropfenrandes entsprechen daher die hier beschriebenen und abgebildeten Beobachtungen keinen körperlichen stabilen Gebilden. Die periodisch angeordneten Schwärzungsareale und die diese Areale begrenzenden Lichtzüge lassen sich auf bekanntere optische Phänomene zurückführen. Die hier beschriebenen Erscheinungen sind noch an Tropfen sehr verdünnter hochmolekularer Flüssigkeiten nachweisbar, so bei Knochenleim in einer Verdünnung bis zu 0,15–0,2%. Diese Versuche sind daher zum Nachweis einiger hochmolekularer Stoffe in zu prüfenden Flüssigkeiten anwendbar.

Buchbesprechungen

Staudinger-Festband (Die Makromolekulare Chemie, Band 18–19). Herausgegeben von E. Husemann-Freiburg i. Br., W. Kern und G. V. Schulz-Mainz. VII, 527 Seiten mit 128 Abbildungen und 89 Tabellen. (Heidelberg 1956, Dr. Alfred Hüthig Verlag.) Ohne Preisangabe.

Anläßlich des 75. Geburtstages von Hermann Staudinger wurde auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie ein Sonderheft der Zeitschrift mit insgesamt 45 Arbeiten aus aller Welt veröffentlicht. Hierbei kam nicht nur die Chemie, sondern auch die physikalische Chemie und Physik zur Sprache. Eine Würdigung der einzelnen Arbeiten erfolgt im Rahmen des Referateteils. Der Band ist ein weiteres Zeugnis dafür, welches breite Wirkungsgebiet die Forschung der Makromoleküle, zu der Staudinger selbst wesentlich mit die Basis schuf, heute darstellt. F. H. Müller (Marburg)

Elektromagnetische Wellenleiter und Hohlräume. Von G. Goubeau, R. Honerjäger und R. Müller-Stuttgart. XVI, 460 Seiten mit 225 Abbildungen und 12 Tabellen (Stuttgart 1955, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.). Preis: geb. DM 89,—.

Auf die Entwicklung der Mikrowellentechnik für Nachrichtenübertragung, Radarwesen und Meßtechnik hat die Zeit des zweiten Weltkrieges einen starken Impuls ausgeübt. Für die wissenschaftliche Forschung insbesondere auf dem Gebiet der dielektrischen Dispersion an Flüssigkeiten und der Flüssigkeitsstruktur ist sie von größtem Wert. Im deutschsprachigen Schrifttum gibt es hierüber bisher kaum grundlegende, zusammenfassende Darstellungen.

Der Verfasser des vorliegenden Buches, Zenneck-Schüler, zusammen mit seinen Mitarbeitern war wie wohl kein anderer in Deutschland berufen, ein solches zu schaffen.

Das Buch enthält in den ersten zwei Kapiteln dargestellt von R. Honerjäger und R. Müller die allgemeine Theorie der elektromagnetischen Wellenleiter und Hohlraumresonatoren. Die beiden letzten Kapitel von G. Goubeau selbst bringen die Theorie der leitungsgekoppelten Systeme und der Hohlraumsysteme. Ein Anhang enthält speziellere Beweise und Rechnungen. Leider mußten durch die bei Kriegsende erfolgende Zersplitterung des Arbeitsteams und die Beanspruchung der einzelnen Teamangehörigen durch neue andersartige Beschäftigung die beiden sehr wichtigen Abschnitte über Meßtechnik und über Schaltelemente, deren Bearbeitung Chr. Schmelzer übernommen hatte, entfallen. Für die Auswirkung des Werkes ist dies ebenso wie die durch die Zersplitterung der Arbeitsgruppe (Goubeau selbst ging nach USA) verzögerte Herausgabe nach erst 11 Jahren in gleicher Weise betrüblich.

Das Werk stellt eine sehr grundlegende und exakte und bei aller Schwierigkeit der Materie sehr klare Darstellung des komplizierten Gebietes dar, unentbehrlich für das Arbeiten und Experimentieren mit dieser Technik, die ganz anderes Denken erfordert als die Technik der Langwellenschaltung. Den Verfassern wie auch dem Verlag ist höchste Anerkennung zu zollen, daß sie dieses Werk trotz der großen Kosten und Schwierigkeiten schließlich zu Ende gebracht haben.

F. H. Müller (Marburg)

The Physical Chemistry of the Silicates (Physikalische Chemie der Silikate). Von W. Eitel-Toledo/Ohio. 3. (amerik.) Auflage. XVII, 1592 Seiten mit 852 Abbildungen und 136 Tabellen. (Chicago, III. 1954, The University of Chicago Press.) Preis: geb. $ 45.—

Brachte schon die 2. (noch deutschsprachige) Auflage (1941) des Eitelschen Werkes „Physikalische Chemie der Silikate" gegenüber der ersten (1929) eine der Entwicklung dieses Wissenschaftszweiges entsprechende Erweiterung und vor allem Vertiefung, so wird dies von der 3. (amerikanischen) Auflage bei weitem noch übertroffen. Dem Umfang nach ist diese Auflage etwa doppelt so stark wie die zweite. Es ist das Standardwerk der Silikatchemie schlechthin, das sich in die Abschnitte gliedert: A. Zustand der Silikate (kristalliner, Schmelz- und Glaszustand, Kolloide Systeme), B. Schmelz- und polymere Gleichgewichte in trockenen Silikatsystemen (Eigenschaften der Schmelzen und Phänomene der Polymorphie, Zustandsdiagramme), C. Pneumatolytische und hydratogene Silikate (Systeme mit flüchtigen Komponenten, hydratisierte Silikate der Zeolith- und Permutitgruppe), D. Reaktionen im festen Zustande und ihre keramische Verwendung (Keramik und Zemente), E. Silikatschmelzen (Gläser und Schlacken). 952 Abbildungen vervollständigen den Text. Die Anordnung des Stoffes ist etwas anders als gewöhnlich; so z. B. gibt der Index, der allein mit Sach-, Mineral- und Gesteins-, System-, Verbindungs-, Autoren- und Zeitschriftenverzeichnis 162 Seiten umfaßt, nicht die Seitenzahlen an, sondern die Abschnittsnummern, die jeweils wieder in Paragraphen unterteilt sind, ein Verfahren, das die Übersichtlichkeit und das Aufsuchen bestimmter Themen sehr fördert. Nur so sind Tausende von Literaturangaben (sie lassen sich nur abschätzen) aus 714 Zeitschriften auf so engem Raum unterzubringen. Sie bestätigen die ungeheure Literaturkenntnis und Belesenheit des Verfassers, die der Referent in vielen gemeinsamen Unterhaltungen bewundern konnte. Bis 1954 sind wohl alle wesentlichen silikatchemischen Arbeiten erfaßt; ihre Durcharbeitung ist kritischer als in den beiden ersten Auflagen, was sehr zu begrüßen ist. Da das Buch nicht nur die wissenschaftliche und apparative, sondern auch die technische Seite der Forschung umfaßt, ist es zum sicheren Ratgeber für den Silikatchemiker und -techniker, Mineralogen und Petrographen geworden, denen es zum unentbehrlichen Rüstzeug gehören sollte. Wir müssen Verfasser und Verlag dankbar sein, ein solches Werk geschaffen zu haben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Technologie der Keramik. Von I. Liebscher und F. Willert-Halle/Saale. (Keramisches Schaffen, Band 1.) 410 Seiten mit 259 Abbildungen. (Dresden 1955, Verlag der Kunst.) Preis: geb. DM 22,—.

Das vorliegende Buch ist der 1. Band einer Buchreihe „Keramisches Schaffen". Es beschäftigt sich lediglich mit der keramischen Technologie, ohne wesentlich auf die theoretische und wissenschaftliche Seite der Keramik einzugehen. Geschrieben ist es für den Gebrauch in keramischen Fachschulen und hierfür ist die Einteilung des Stoffes vorbildlich. Die Hauptkapitel sind: Einführung; Keramische Rohstoffe, Keramische Untersuchungen; Die Aufarbeitung der Rohstoffe; Keramische Massen;

Die Formgebung; Das Trocknen; Das Brennen; Die Glasuren; Die Dekoration. In allen Kapiteln ist das Wesentliche gesagt, das ein junger Keramiker wissen muß, aber man hat den Eindruck, daß vieles etwas an der Oberfläche bleibt, vor allem der Abschnitt über die Rohstoffe. Die Ausstattung des Buches ist gut, doch ist der Verlag etwas großzügig mit der Raumgestaltung des Buches umgegangen, was einer Erweiterung des Textes, z. B. der Angabe von Literaturstellen über beschriebene Verfahren, dienlich gewesen wäre. Dankenswert ist die vollständige Zusammenstellung der deutschsprachigen (leider nur dieser) Buchliteratur und der in- und ausländischen Fachzeitschriften. Druckfehler (S. 335): 1 dyn entspricht nicht 1 g, sondern 1 mg. Das Buch ist für jeden, der sich über die keramische Technologie orientieren will, infolge seiner klaren, einfachen und leicht verständlichen Form sehr zu empfehlen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Mechanical Properties of Wood and Paper (Mechanische Eigenschaften von Holz und Papier.) Von R. Meredith-Manchester (Sammlung Deformation and Flow.) XII, 298 Seiten mit einigen Abbildungen. (Amsterdam 1953. North-Holland Publishing Co.) Preis: geb. hfl 25,—.

Der vorliegende Band der Sammlung „Deformation and Flow" ist den mechanischen Eigenschaften zweier sehr wichtiger Werkstoffe gewidmet, dem Holz und dem Papier. Wieder sind die einzelnen Abschnitte besonderen Fachkennern übergeben worden. Nach historischen Einführungen und Vorbemerkung über Struktur des Holzes bzw. über den Produktionsprozeß des Papieres, letzteren vom rheologischen Standpunkt aus, werden die mechanischen Eigenschaften im einzelnen behandelt. Ein besonders wichtiger Gesichtspunkt ist bei diesen Substanzen die Diskussion der Einflüsse von Feuchtigkeit und Quellung. Obwohl hier Materialien mit ausgeprägter Textur und mit dem Charakter von inhomogener Substanz vorliegen, ist es interessant, wie stark doch noch Ähnlichkeiten mit dem Verhalten homogener Kunststoffe und Metalle zutage treten.

Das Buch umfaßt – wie auch schon die anderen der gleichen Sammlung – ein großes Material an interessanten Einzelheiten, von Erscheinungen, die keineswegs nur für den Papierspezialisten und Holzverarbeiter von Interesse sind, sondern die wiederum den Zusammenhang zu allgemeinem Werkstoffverhalten erkennen lassen und deshalb auch Anregung geben, z. B. für Betrachtungen von Deformation und Fließen bei ungefüllten und gefüllten Kunststoffen. Es stellt in der Reihe der Buchserie einen wichtigen Beitrag dar.

F. H. Müller (Marburg)

Grundriß der Gefriertrocknung. Von K. Neumann-Göttingen. 2. Auflage. 256 Seiten mit 63 Abbildungen und 20 Tabellen. (Göttingen 1955, Musterschmidt.) Preis: geb. DM 24,—.

Das Buch wendet sich hauptsächlich an den Biologen und zeigt ihm, wie man empfindliche organische Substanzen, Zellen oder Gewebe schonend entwässert bzw. fixiert und auf diese Weise ein Material erhält, das über lange Zeiten hinweg aufbewahrt werden kann. Die beschriebenen Methoden sind heute u. a. aus der Histochemie, Histophysiologie und Radioautographie sowie bei der Darstellung von Blutkonserven, Aufbewahrung von Eiweißkörpern und Bakterienkulturen nicht mehr hinwegzudenken. Bei der Gefriertrocknung werden die sonst bei dem Wasserentzug unvermeidlichen Konzentrationsänderungen, das Auftreten von Oberflächenkräften, Koagulationen von Makromolekülen, Eiweißdenaturierungen und Verluste der Enzymaktivitäten weitgehend vermieden. Oxydable Verbindungen werden geschützt, da unter Vakuum gearbeitet wird. Es verdient auch Beachtung, daß – besonders in der Histochemie und Histophysiologie – sehr viele Erkenntnisse, die mit „alten" Fixationsverfahren gewonnen wurden, auf Grund der neuen Methode revidiert werden mußten.

Der Schwerpunkt des vorliegenden Grundrisses, der nach Angabe des Autors keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, liegt in der Besprechung von Verfahren im Rahmen des Laboratoriumsbetriebes und der Anwendung der Gefriertrocknung in der Histologie. Nach einem kurzen Abriß über die historische Entwicklung des Verfahrens werden die physikalischen Grundbegriffe erläutert. Es gelangen zur Darstellung: die Technik des Einfrierens – ob schnell oder langsam –, die Frage der erforderlichen Temperaturen bei den einzelnen Vorgängen, Maßnahmen zu ihrer Konstanthaltung und Möglichkeiten zur Entfernung des Wasserdampfs. Leider sind genaue Angaben über Einfriertemperatur, Trockenzeit, Restfeuchte usw. für die einzelnen Materialien noch nicht genügend angeführt. Dies liegt – wie erwähnt wird – daran, daß fast jedes Material und jeder Trockenapparat andere Bedingungen verlangt, die im Einzelfall jeweils mit Vorversuchen ermittelt werden müssen. Auch liegen noch nicht genügend Erfahrungen aus den einzelnen Gebieten vor. Es ist jedoch zu wünschen, daß bei neuen Auflagen doch mehr Angaben gemacht werden können. Es folgt die Beschreibung der wichtigsten Bauelemente: Pumpen (mechanische, Diffusions-, Treibmittel-), Trockenraum und Wasserdampfentferner. Auch die Dimensionierung und Materialwahl der Vakuumverbindungen wird behandelt. Die Temperaturmessung und die Druckmessung permanenter und kondensierbarer Gase findet genügend Beachtung. Dann werden komplette Apparate zur Gefriertrocknung von flüssigem Trockengut und von Geweben abgehandelt. Neben einigen älteren Modellen werden die neuesten Laboratoriumsapparate und einige Apparaturen für spezielle Zwecke angeführt. Eingehend wird die Durchführung einer Trocknung dargelegt. Verschiedene Möglichkeiten des Einfrierens, des Trocknens mit den zugehörigen Kontrollen und die Nachbehandlung werden beschrieben. Das Trocknen von Zellen und Geweben wird gesondert betrachtet, da hierbei besondere Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind wie z. B. der Einfluß der Trockengeschwindigkeit auf die Gewebsstruktur. Man erhält Angaben über das Trocknen von Geweben für mikroskopische Präparate, für histologische, histochemische, autoradiographische und elektronenoptische Zwecke. Weiter werden auch die Trocknung von Geweben und Gewebsstücken für Implantation und Injektion berücksichtigt. In dem letzten Kapitel werden Anwendung und Ergebnisse der Gefriertrocknung von Blutbestandteilen, flüssigen Eiweißpräparaten, Arzneimitteln sowie Enzyme, Eiweißkörper, Viren und Bakterienkulturen besprochen. Die Vielfalt der in dem Büchlein behandelten Fragen erlaubt jedoch nur – wie es einem Grundriß naturgemäß zukommt –, daß diese kurz abgehandelt werden können. Ein ausführliches Literaturverzeichnis kommt aber jedem zu Hilfe, der sich in speziellen Dingen weiter informie-

ren will. Alles in allem ist das Buch jedem zu empfehlen, der sich mit der Gefriertrocknung befaßt oder sich über ihre Leistungsfähigkeit zu orientieren wünscht. W. Stamm (Basel)

Proceedings of the International Conference of Theoretical Physics 1953, Kyoto and Tokyo (Verhandlungen der Internationalen Konferenz für Theoretische Physik 1953 in Kyoto und Tokio). 942 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Tokyo 1954, Science Council of Japan). Ohne Preisangabe.

Organisiert durch den Science Council von Japan im Rahmen der Internationalen Union für reine und angewandte Physik in Zusammenarbeit mit der Kyoto Universität und der Physikalischen Gesellschaft Japans fand 1953 im September ein Internationaler Kongreß über theoretische Physik statt. Durch wirksame finanzielle Unterstützung wurde dies eine repräsentative und aus aller Welt beschickte Veranstaltung, auf der Vorträge aus allen neueren Gebieten gehalten werden konnten.

Es ist sehr dankenswert, daß die Ergebnisse dieser Konferenz einschließlich der Diskussion in einem umfangreichen Band festgehalten worden sind. Neben den heute in der theoretischen Physik besonders interessierenden Gebieten der Feldtheorien, kosmischen Strahlung und der Kernprobleme (Kernkräfte, Kernreaktionen und Beta-Zerfall usw.) kamen auch die neuere Entwicklung der statistischen Mechanik, der Festkörperphysik, sowie Tieftemperaturprobleme (Flüssiges Helium und Supraleitung) zur Sprache. 60 Teilnehmer von Übersee waren mit Vorträgen beteiligt.

In der statistischen Mechanik wurden in einem besonderen Kapitel die Polymeren behandelt, sowohl der flüssige, als auch der feste, insbesondere kautschukelastische Zustand. Den irreversiblen Prozessen war ebenso wie den Transportphänomenen, der Struktur der Flüssigkeiten und den kooperativen Phänomenen Zeit gewidmet. Magnetische Resonanz, Antiferro- und Ferromagnetismus, Probleme der Dielektricis sind weitere Fragen, die im Zusammenhang mit Struktur der Materie und Eigenschaften den Leser der Zeitschrift interessieren. Die Kenntnis dieses ausgezeichneten Berichtes über die wissenschaftlichen Ergebnisse der Konferenz dürfte somit auch für den Nicht-Kernphysiker von allgemeinerer Bedeutung sein, zumal von den 930 Seiten etwa 400 diesen anderen Problemen gewidmet sind.

F. H. Müller (Marburg)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Ardenne, M. v.-Dresden: **Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Band II.** XII, Seiten 617–1368. Mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Berlin 1956, Deutscher Verlag der Wissenschaften). Preis: geb. DM 92,—.

Comings, E. W.-Purdue: **High Pressure Technology.** XI, 572 Seiten mit zahlr. Abbildungen (New York–Toronto–London 1956, McGraw-Hill Book Company, Inc.). Preis: geb. 86 s 6 d.

Hamburger, W. J.-Philadelphia: **A Technology for the Analysis, Design, and Use of Textile Structure As Engineering Materials** (Edgar Marburg Lecture 1955). 48 Seiten mit 15 Abb. und 1 Tabelle (Philadelphia 1955, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 1,50.

Hill, T. L.-Bethesda, Md.: **Statistical Mechanics.** Principles and Selected Applications. XIII, 432 Seiten mit 72 Abbildungen (New York–Toronto–London 1956, McGraw-Hill Book Company, Inc.). Preis: geb. 67 s 6 d.

Küster, E.†-Gießen: **Die Pflanzenzelle.** 3. Auflage. Unter Mitwirkung von K. Höfler-Wien und G. Reese-Kiel herausgegeben von G. Küster-Winkelmann. XXII, 986 Seiten mit 489 Abbildungen (Jena 1956, Verlag Gustav Fischer). Preis: geb. DM 54,—.

Lotze, R. und H. Sihler-Göppingen: **Das Weltbild der Naturwissenschaft.** XI, 468 Seiten mit 160 Abb. (Stuttgart 1954, J. B. Metzlersche Verlagsbuchhandlung). Preis: geb. DM 34,50.

Rajewsky, B.-Frankfurt a. M.: **Strahlendosis und Strahlenwirkung.** Tafeln und Erläuterungen. Unterlagen für den Strahlenschutz. 2. Auflage. XVI, 486 Seiten. (Stuttgart 1956, Georg Thieme Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

v. Vogel, H. U.-Berlin (Herausgeber): **Chemiker-Kalender.** VII, 560 Seiten mit 6 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 19,60.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Schulz, G. V. (Inst. f. physik. Chemie der Universität Mainz). **Über die Polymerisationskinetik in hochkonzentrierten Systemen. Zur Kinetik des Trommsdorff-Effektes an Methylmethacrylat.** (Z. Phys. Chem., N. F. 8, 290–317, 1956.)

Bei verschiedenen Äthylenverbindungen tritt während der Polymerisation eine starke Selbstbeschleunigung ein (Trommsdorff-Effekt). In dem Bestreben, diese Erscheinung kinetisch zu erfassen, wird zunächst festgestellt, daß in solchen konzentrierten Systemen der Begriff der auf Konzentrationsänderung bezogenen Reaktionsordnung durchaus beibehalten werden kann. Der gesamte Reaktionsvorgang wird eingehend analysiert, und aus den theoretischen Überlegungen sowie aus den ermittelten Diffusionskoeffizienten wird der Schluß gezogen, daß die Beschleunigung durch Veränderung des Verhältnisses der Wachstums- zur Abbruchreaktion verursacht wird. Bei sehr hohen Umsätzen tritt im Zusammenhang mit der glasigen Erstarrung eine Verlangsamung des Kettenwachstums ein, die schließlich zum vorzeitigen Stillstand der Reaktion führt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Mod, R. R. und E. L. Skau (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana, USA). **Binäre Erstarrungspunktdiagramme für 2-Aminopyridin mit gesättigten und ungesättigten langkettigen Fettsäuren.** (J. Phys. Chem. **60,** 963 bis 965, 1956.)

Aus den Diagrammen ergibt sich die Existenz von je zwei kongruent schmelzenden kristallisierten Verbindungen, und zwar bei den gesättigten Säuren

mit den Molverhältnissen 1:1 und 4:1, bei den ungesättigten 1:1 und 2:1 zwischen Säure und 2-Aminopyridin. Unter der Voraussetzung, daß die Abweichung der gemessenen und der idealen Erstarrungspunktserniedrigung allein auf die Bildung der Verbindung zurückzuführen ist, kann aus den Kurven geschlossen werden, daß der Dissoziationsgrad der Verbindungen bei den gesättigten Säuren mit steigender Kettenlänge zunimmt und bei den ungesättigten Säuren mit steigender Zahl der Doppelbindungen abnimmt.

H. Lange (Düsseldorf)

Hatfield, M. R. und G. B. Rathmann (Central Research Department, Minnesota Mining & Manufacturing Company, St. Paul 1, Minnesota, USA). **Anwendung der Theorie der absoluten Geschwindigkeit auf die Adhäsion.** (J. Phys. Chem. **60**, 957–961, 1956.)

Eine Theorie über die Adhäsion eines plastischen Stoffes an der Oberfläche eines starren Körpers wird entwickelt. Sie geht davon aus, daß die potentielle Energie für den Zustand des Anhaftens um einen bestimmten Betrag kleiner ist als für den Zustand der Ablösung und daß eine Aktivierungsschwelle zwischen diesen beiden Zuständen besteht. Mit Hilfe dieser Vorstellung werden Berechnungen über die Zeit, die nach dem Beginn der Einwirkung einer Zugkraft bis zum Ablösen vergeht, und über den zum Ablösen notwendigen Mindestwert der Zugkraft angestellt.

H. Lange (Düsseldorf)

Schulz, G. V. (Inst. f. phys. Chemie der Universität Mainz). **Über die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen in Lösung.** (Z. Phys. Chem., N. F. **8**, 284–289, 1956.)

Es wird gezeigt, daß man ohne Verwendung spezieller Modellvorstellungen einfache und weitgehend voraussetzungsfreie Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante ableiten kann. Demnach tritt eine Diffusionskontrolle nur bei Reaktionen ein, deren Geschwindigkeitskonstante $k_{II} > 10^9$ ist, also höchstens bei Ionenreaktionen und Reaktionen von Radikalen untereinander, während fast alle übrigen Reaktionen, auch Polykondensationsprozesse, selbst unter extremen Bedingungen mit ihrer normalen Geschwindigkeitskonstante reagieren.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

McPhee, J. R. (Department of Biochemistry, University of Oxford, England). **Weitere Untersuchungen der Reaktion von Disulfiden mit Natriumsulfit.** (Biochem. J. **64**, 22–29, 1956.)

Für folgende Disulfidverbindungen werden die Bestimmungsmethoden und die Kinetik der Reaktion mit Natriumsulfit beschrieben: Cystamin, Homocystamin, Homocystin, Cystinhydantoin, Homocystinhydantoin, Diformylhomocystin. Es wurde festgestellt, daß positiv geladene Verbindungen mit Disulfidgruppen mit SO_3^{--} schneller reagieren als ungeladene Disulfide. Der pk-Wert der Thiolgruppe von N-Formylhomocystein wurde aus Gleichgewichtsdaten berechnet. Diese Gruppe besitzt eine Ionisationswärme von annähernd + 6000 cal. Der Einfluß der chemischen Umgebung auf das Reaktionsvermögen der funktionellen Gruppen in Proteinen wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Alivisatos, S. G. A. u. D. W. Woolley (Laboratories of The Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N. Y., USA). **Enzymatische Synthese eines neuen Dinukleotides aus Cozymase durch eine neue Methode der Biosynthese.** (J. Biol. Chem. **221**, 651–663, 1956.)

Lösliche, gereinigte Diphosphopyridinnukleotidase aus Schafmilz eignet sich zur Katalyse einer Reaktion zwischen Cozymase (DPN) und 4-Aminocarboxamidoimidazol, die zur Bildung eines neuen Nukleotides führt. Dieses Nukleotid, IRPA, konnte in ziemlich reiner Form isoliert werden, und seine Strukturaufklärung war möglich. Dabei gelang die Entdeckung einer neuen Klasse von biosynthetischen Mechanismen, nämlich solchen, die anscheinend Energiezufuhr durch die Reduktion einer „Onium-"Bindung erhalten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Woese, C. R. (Department of Biophysics, Yale University, New Haven, Conn., USA). **Hitze-Inaktivierung – Untersuchungen an tierischen Viren. I. Die Inaktivierung von Virus-Hämagglutinin.** (Arch. Biochim. Biophys. **63**, 212–220, 1956.)

Die Hitze-Inaktivierung von Virus-Hämagglutinin wurde an Viren der Mumps-, Newcastle- und Influenza-Gruppe untersucht. Dabei ergab sich eine Reaktion pseudo-erster Ordnung unter den angewandten Bedingungen hinsichtlich Ionenstärke und p_H-Wert. Bei der Analyse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der Theorie für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde festgestellt, daß ein Zusammenhang zwischen dem Wert für die Aktivierungswärme und der Virusart besteht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Allen, P. Z. u. E. A. Kabat (Departments of Microbiology and Neurology, College of Physicians and Surgeons, and the Neurological Institute, Presbyterian Hospital, New York, N. Y., USA). **Immunochemische Untersuchungen an Dextranen.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1890–1894, 1956.)

Die Fähigkeit einiger Dextrane zur Fällung von menschlichem Anti-Dextran aus 4 verschiedenen Seren mit 1→6-Spezifität konnte zum vorhandenen Anteil an 1→6-Bindungen in Beziehung gesetzt werden. Unterschiede hinsichtlich der immunochemischen Reaktivität von 2 Präparaten lieferten neue Beweise für die ungewöhnliche chemische Struktur dieser Dextrane. Zwei Anti-Dextran-Seren wiesen Unterschiede in der Antikörper-Spezifität gegenüber dem gleichen Dextranpräparat auf. Ein Serum enthielt nur Anti-Dextran mit 1→6-Spezifität, während im anderen noch zusätzlich Antikörper vorlagen, die Spezifität besitzen, an denen 1→4- und 1→3-artige Bindungen beteiligt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bourrillon, R. (Laboratoire de Biochimie Médicale, Faculté de Médicine, 45, rue des Saints-Pères, Paris (6e), Frankreich). **Wechselwirkung von Bilirubin mit Serumproteinen.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 675–683, 1956.) Bei der elektrophoretischen Untersuchung von Serumproteinen zeigte es sich, daß Bilirubin ständig und ausschließlich mit dem Serumalbumin wandert. Die Dualität der Reaktion von Serum-Bilirubin gegenüber dem Diazoreagens ist nicht der Natur des Proteins selbst zuzuschreiben, sondern der Bindungsart des Komplexes Serumalbuminpigment.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stoppani, A. O. M. u. J. A. Brignone (Department of Biochemistry, School of Medicine, University of Buenos Aires, Argentinien). **Schutz der Thiolgruppen der Bernsteinsäure-Dehydrogenase durch Fluorid und Phosphat.** (Biochem. J. 64, 196–202, 1956.)

Fluorid und Phosphat zusammen vermindern deutlich die Inhibierung von Bernsteinsäure-Dehydrogenase durch Thiolreagenzien, wie Arsenikderivate, o-Jodosobenzoat, Jodacetat und N-Äthylmaleinimid. Phosphat läßt sich in gewissem Grade durch Sulfat oder Arsenat ersetzen. Fluorid und Phosphat sind jedoch nicht in der Lage, die Inaktivierung des Fermentes durch 2:3-Dimercaptopropanol zu verhindern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Follmann, G.-Braunschweig. **Die Permeabilitätsreihe von Leptocylindrus adriaticus Schroeder und das Problem der „spezifischen Diatomeen-Permeabilität".** (Naturwiss. 43, 306, 1956.) (5/8 S.)

Zum Unterschied von andern Diatomeen mit Interferenz osmotischer, meta- und nicht-osmotischer Prozesse zeigt die genannte Art keinerlei nicht-osmotische Stoffaufnahme und bei Zugabe von Atmungsgiften in der Grenzplasmolyse keine Herabsetzung der osmotischen Werte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Bankoff, S. G. (Argonne National Laboratory, Lemont, Ill., USA). **Die zur Verzerrung der Oberfläche notwendige Energie bei der Ausbreitung großer Tropfen.** (J. Phys. Chem. **60**, 952–955, 1956.)

Theoretische Ableitungen ergeben, daß bei Flüssigkeitsschichten, die nach einer Seite unbegrenzt sind, durch Oberflächenrauhigkeiten keine Randwinkelhysterese verursacht werden kann. Bei begrenzten Flüssigkeitsschichten hängt die Randwinkelhysterese, die man mit einer gewissen Annäherung mit der zur Verzerrung der Flüssigkeitsoberfläche an den Rauhigkeiten notwendigen Energie in Beziehung setzen kann, davon ab, ob die Rauhigkeiten eine bevorzugte Orientierung oder Neigung haben. H. Lange (Düsseldorf)

Fava, A. und H. Eyring (Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah). **Gleichgewicht und Kinetik der Adsorption von Waschmitteln — eine allgemeine Theorie der Gleichgewichtseinstellung.** (J. Phys. Chem. **60**, 890 bis 898, 1956.)

Die Adsorptionsthermen von Natriumdodecylbenzolsulfat (DBS NA), welches mit ^{33}S markiert war, wurden an Baumwolle sowie an Nickel und Blei gemessen. Bei $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l nimmt die Steilheit des Anstieges der Isothermen plötzlich zu. Diese Konzentration fällt etwa mit der kritischen Mizellbildungskonzentration zusammen. Bei etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l wird ein Maximum erreicht. Dieser eigentümliche Verlauf wird auf eine bevorzugte Adsorption kleiner Mizellen zurückgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption an Baumwolle ergibt sich eine Adsorptionswärme von etwa 0,8 kcal/Mol. Die Adsorption an Baumwolle steigt mit abnehmendem p_H an. Bei der p_H-Abhängigkeit spielt offenbar nicht nur die Hydrolyse des DBS Na, sondern auch die Ionisierung der aktiven Gruppen in der Baumwolloberfläche eine Rolle.

Weiterhin wurde die Adsorptions- und Desorptionskinetik untersucht. Alle für verschiedene Konzentrationen erhaltenen Kurven für die Adsorption als Funktion der Zeit können durch eine einzige reduzierte Kurve dargestellt werden, wenn man an Stelle der Adsorption als solcher den Quotienten aus der augenblicklichen Adsorption und der Gleichgewichtsadsorption aufträgt. Das gleiche gilt auch für die Desorption. Die Kinetik der Ad- und Desorption läßt sich durch folgende Gleichung darstellen.

$$\frac{d\varphi}{dt} = 2k' \sinh(b\varphi)$$

mit $\varphi = \frac{a - a_f}{a_i - a_f}$, worin a_i, a und a_f die Adsorption zu den Zeiten Null, t und unendlich angeben. Im Gegensatz zu b ist γ' für Ad- und Desorption verschieden und temperaturabhängig. Aus den Temperaturabhängigkeiten von γ' werden die Aktivierungswärmen für Ad- und Desorption berechnet. Die angegebene Gleichung wird auch theoretisch begründet, und sie ist allgemein auf die Gleichgewichtseinstellung bei kondensierten Systemen anwendbar. Der Einfluß der Adsorption eines Waschmittels an der Textilfaser auf den Wascheffekt wird kurz diskutiert.

H. Lange (Düsseldorf)

Bratzler, K. (Laboratorium für Adsorptionstechnik GmbH., Frankfurt a. M.). **Die Selbstentzündung des Kohlenstoffes als verfahrenstechnisches Problem. Beitrag zur Betriebssicherheit von Lösungsmittelrückgewinnungsanlagen.** (Chemie-Ing. Techn. **28**, 569–576, 1956.)

In einer theoretischen Ableitung, welche sich der Aktivierungswärme der Aktivkohle-Oxydation, der Wärmeleitfähigkeit, der spezifischen Wärme der Kohle und der Luftströmungsgeschwindigkeit bedient, wird der Wärmestau berechnet, der für die Selbstentzündung in Aktivkohle-Adsorptionsanlagen verantwortlich ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Ivekovic, H. u. T. Vrbaski (Zavod za Anorgansku, Analitiču i Fizikalnu Kemija Farmaceutskog Faculteta Sveučilišta u Zagrebu, Jugoslawien). **Die Fällung von Aluminiumhydrat aus Aluminatlösungen bei Gegenwart einiger höherer Alkohole und von Stärke.** (Croat. Chem. Acta **28**, 101–105, 1956.)

Untersucht wurde der Einfluß kleiner Konzentrationen von n-Butyl-, Isovalerylalkohol, Glykol, Glyzerin, Glucose und Stärke auf die Fällungsgeschwindigkeit von Aluminiumhydrat aus metastabilen Aluminatlösungen. Ebenso wurden die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit während der Fällung gemessen. Während durch Glykol bei den Konzentrationen der Versuchsreihe die Ausflockung des Aluminiumhydrates beschleunigt werden konnte, wurde durch die übrigen Substanzen nur eine Verzögerung erreicht, bzw. sogar vollständige Verhinderung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Wenning, H. (Chemische Werke Hüls, A. G. Marl). **Über den Mechanismus der dreiphasigen Emulgierung bei der Perlpolymerisation.** (Makromol. Chem. **20**, 196–213, 1956.)

Werden bei der Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Styrol, feste pulverförmige Stoffe, etwa Bariumsulfat, als Suspensionsstabilisatoren verwendet, so liegen „dreiphasige" Emulsionen vor. Wird außer dem festen Stabilisator noch ein wasserlöslicher Emulgator zugesetzt, so wird durch Adsorption des letzteren der Randwinkel am Stabilisator beeinflußt. Die Folge davon ist, daß mit steigender Zugabe des löslichen Emulgators die Emulsionsstabilität zuerst zunimmt, bis bei genügend hoher Konzentration die Adsorption des Emulgators an den Teilchen des Stabilisators zu einer vollständigen monomolekularen Bedekkung der Oberfläche führt. Hierdurch werden die Stabilisatorteilchen hydrophobiert, und die Styrol-in-Wasser-Emulsion geht in eine Wasser-in-Styrol-Emulsion über. Es tritt dann auch keine Perlpolymerisation mehr ein. Die Gesamtoberfläche eines Perlpolymerisats steht in einer einfachen geometrischen Beziehung zur Oberfläche des festen Stabilisators. Die Stabilität der dreiphasigen Emulsion hängt vom Mengenverhältnis der beiden flüssigen Phasen ab. Das Stabilitätsmaximum liegt im Bereich um das Verhältnis 1:1.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Weil, J. K. und A. J. Stirton (Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia 18, Pennsylvania). **Kritische Mizellbildungskonzentrationen von α-sulfonierten Fettsäuren und ihren Estern.** (J. Phys. Chem. **60**, 899–901, 1956.)

Untersucht wurden α-Sulfomyristin-, -palmitin- und -stearinsäure sowie die Na-Salze ihrer Methyl-, Äthyl-, Propyl- und 2-Sulfoäthylester. Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (c.m.c.) wurden aus dem Konzentrationsverlauf der Oberflächenspannung und Leitfähigkeit sowie nach der Farbstoffmethode bestimmt. Sie zeigen die auch bei anderen homologen Reihen bekannte Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die c.m.c. von Dinatrium-2-sulfoäthyl-α-sulfostearat liegt zwischen den Werten für Na-Dodecyl- und für Na-Tetradecylsulfat. Auch in ihren waschtechnischen Eigenschaften hat diese Verbindung eine gewisse Ähnlichkeit mit den beiden genannten Na-Alkylsulfaten.

H. Lange (Düsseldorf)

Zimmermann, H. u. G. Scheibe (Physik.-Chem. Inst. d. T. H. München). **Zur Konstitution und Lichtabsorption der reversibel polymeren Form des Pseudoisocyanins.** (Z. f. Elektrochemie **60**, 556 bis 569, 1956.)

Die Bildung reversibler Polymerisate aus Farbstoffmolekeln des Ψ-Isocyanins kann an Hand des Absorptionsspektrums ihrer wäßrigen und alkoholischen Lösungen verfolgt werden. Es wird gezeigt, daß man aus der Konzentrationsabhängigkeit der polymeren Bande die Mindestassoziationszahl ermitteln kann. Sie beträgt höchstens drei. Die Entstehung der polymeren Bande wird auf Grund der Konstitution des Assoziats erläutert und die mit Vergrößerung der Gliedzahl eintretende Verschiebung des Schwerpunktes der Bande nach langen Wellen diskutiert.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Gordon, M. u. R.-J. Roe (College of Science and Technology, Manchester 1, England). **Diffusion und Gelbildung bei Polyadditionen. IV. Statistische Theorie der Ringbildung und der absolute Gel-Punkt.** (J. Polymer Sci. **21**, 75–90, 1956.)

Im nichtlinearen Modell-Polyadditionssystem Methylmethacrylat-Äthylendimethacrylat ergibt die graphische Darstellung des kritischen Umsatzes gegen die Polymerisationsgeschwindigkeit einer Gerade. Um ihrer Neigung quantitativ Rechnung zu tragen, muß die interne Zyklisierung innerhalb der primären Polymerisationsketten ziemlich ausgedehnt sein. Die statistische Theorie der internen Zyklisierung berechtigt zu der Annahme, daß sich das Wachstum einer gegebenen Radikalkette einem stationären Zustand nähert. Dann werden hängende Vinylgruppen ebenso schnell durch Zyklisierung verschwinden, wie sie durch Polymerisation hinzugefügt werden. Die Anzahl hängender Vinylgruppen in einer Riesenkette wächst proportional zur Anzahl primärer Ketten, aus denen sie besteht. Somit hat mehrfache Querverbindung wenig Einfluß auf die klassische Netzwerktheorie der Gelbildung, aber sie liefert einen Beitrag zu demjenigen Parameter, der in der Theorie als Korrekturglied für die interne Zyklisierung eingeführt wurde. Das Gegenspiel zwischen Bestimmung der Kinetik und des Gelierungspunktes ist bei der mechanischen Untersuchung nichtlinearer Polymerisation nützlich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Luck, H. (Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München). **Der Einfluß verdünnter H_2O_2-Lösungen auf Casein.** (Biochem. Z. **328**, 216–227, 1956.)

Durch Einwirkung verdünnter H_2O_2-Lösungen auf Casein wird ein Teil des Proteins abgespalten. Die Änderung des p_H-Wertes in den behandelten Proben in Abhängigkeit von Anfangsbetrag, Einwirkungszeit und H_2O_2-Konzentration wurde untersucht. Durch die Analyse der Absorptionsbanden ließ sich teilweise Oxydation des Tyrosins feststellen. Der H_2O_2-Effekt läßt sich durch Zusatz von Schwermetallspuren, weiter durch Erhöhung von Temperatur und p_H-Wert verstärken. Die Geschwindigkeit der tryptischen Spaltung H_2O_2-behandelten Caseins ist erhöht, seine Viskosität dagegen verringert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Horowitz, M. G. u. I. M. Klotz (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Ill., USA). **Wechselwirkungen zwischen einer Azo-Quecksilberverbindung und Proteinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 77–86, 1956.)

Mit Hilfe des farbigen 4-(p-dimethylaminobenzolazophenyl-)mercuriacetat läßt sich aus der Bandenverschiebung im sichtbaren Bereich der Absorptionsspektren oder aus der Änderung der optischen Dichte der Gehalt an Thiolgruppen in Proteinen bestimmen. In letzterem Falle wird das Salz einem wäßrigen, proteinhaltigen Medium zugesetzt. Dieses Verfahren ist genauer und liefert Werte von 0,66, 1,83 und etwa 4 SH-Gruppen pro Molekül für Rinderserumalbumin, bzw. β-Lactoglobulin oder Ovalbumin. Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der Thiolgruppen lassen sich so ebenfalls feststellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reddi, K. K. u. C. A. Knight (Virus Laboratory, University of California, Berkeley, Cal., USA). **Strukturuntersuchungen an den Nukleinsäuren einiger Stämme des Tabakmosaikvirus. I. Die Restsubstanz nach der Spaltung mit Ribonuklease.** (J. Biol. Chem. **221**, 629–633, 1956.)

Die aus 5 Stämmen des TMV gewonnenen Nukleinsäuren wurden 36 Stunden lang bei $p_H = 7{,}6$ und 23° mit Ribonuklease behandelt. Die diese Prozedur überstandene Restsubstanz ließ sich mit 6% Trichloressigsäure ausfällen und wurde auf ihren Gehalt an Purin- und Pyrimidinbasen analysiert. Dabei ergab sich stets die gleiche Zusammensetzung, gleichgültig aus welchem TMV-Stamme die Probe herrührte. Durchschnittlich betrug der Nukleotidgehalt 6.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ramachandran, G. N. u. V. Sasiskekharan (Department of Physics, University of Madras, Madras, Indien). **Zylindrische Gitterstruktur des Kollagen.** (Arch. Biochim. Biophys. **63**, 255–257, 1956.)

Nach Meinung der Autoren finden eine Reihe von auf röntgenographischen Aufnahmen von Kollagen festgestellten Reflexen ihre Erklärung, wenn für dieses Protein eine zylindrische Gitterstruktur angenommen wird. Sie gehen mit ihren Folgerungen noch weiter und glauben, daß das zylindrische Gitter sich allgemein als Strukturelement bei Faserproteinen, abgesehen vom Seidenfibroin, findet. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ghiretti, F. (Stazione Zoologica, Napoli, Italien). **Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Hämocyanin und dessen Dissoziationsprodukte.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 165–176, 1956.)

Es ließ sich beweisen, daß Hämocyanine Wasserstoffperoxyd katalytisch zersetzen, wobei allerdings die Anwesenheit von Kupfer erforderlich ist. Hämocyanine verschiedener Herkunft besitzen jedoch nicht die gleiche Aktivität, wenn man diese auf die Mengeneinheit an Kupfer bezieht. Manometrisch konnte gezeigt werden, daß äquivalente Mengen an anorganisch gebundenem Kupfer ohne Einfluß auf H_2O_2 bleiben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gemmill, Ch. L. (Department of Pharmacology, School of Medicine, University of Virginia, Charlottesville, Va., USA). **Der Jodeinfluß auf die Ultraviolett-Absorptionsspektren von Thyroglobulin, Casein und Insulin.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 192–200, 1956.)

Die UV-Absorptionsspektren von Thyroglobulin wurden in verdünnten Lösungen aufgenommen. Bei der Jodierung wurde die Bande im Gebiet zwischen 300 und 325 mμ beträchtlich verstärkt. Auch bei Casein und Insulin treten bei der Jodierung ähnliche Änderungen auf.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Go, Y. (Faculty of Textiles and Sericulture, Shinstin University, Ueda, Nagano-Ken u. Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kanazawa City, Japan). **Ein Glycyl-l-alanyl-Polymer, das dem kristallinen Teil des Seidenfibroins ähnelt. Bestätigung des Meyer-Mark-Modelles.** (J. Polymer Sci. **21**, 147–150, 1956.)

Die enge Übereinstimmung zwischen der Infrarot-Absorption und den Daten der Röntgenbeugung von Poly-Glycyl-l-Alanin und dem kristallinen Teil von Seidenfibroin bestätigt die Gültigkeit des ursprünglich von Meyer und Mark vorgeschlagenen Modelles. Eine ähnliche Untersuchung, die gegenwärtig an einem periodischen Peptid-Polymer läuft, das aus Glykokoll, L-Alanin und L-Serin besteht, verspricht weitere Aufklärung über die Struktur des Seidenfibroins zu bringen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klainer, S. M. u. G. Kegels (Department of Chemistry, Clark University, Worcester, Mass., USA). **Die Molekulargewichte von Ribonuklease und Rinderserum-Albumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 247–254, 1956.)

Nach dem Archibald-Verfahren scheint es möglich, nach einstündiger Sedimentation in der Ultrazentrifuge brauchbare Werte für das M. G. eines Proteins zu erhalten. Die so gewonnenen Daten müssen nur noch durch die Messung des partiellen spezifischen Volumens ergänzt werden. Selbst so kleine Molekulargewichte wie 188 für Glyzyl-L-Leucin lassen sich so noch sicher bestimmen. Als M. G.-Werte für Ribonuklease und Rinderserumalbumin wurden 14000 ± 200 bzw. 70300 ± 600 ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rees, E. D. u. S. J. Singer (Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn., USA). **Vorläufige Untersuchung der Eigenschaften von Proteinen in einigen nicht-wäßrigen Lösungsmitteln.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 144–159, 1956.)

An 23 Proteinpräparaten und Desoxyribonukleat wurden Löslichkeitsproben in 37 nicht-wäßrigen Lösungsmitteln vorgenommen. Die meisten Proteine waren in Hydrazin und Äthylendiamin und einigen anderen häufig verwendeten Lösungsmitteln löslich. Insulin konnte in 13, Zein in 15 verschiedenen Flüssigkeiten aufgelöst werden, wobei die Eigenschaften einander so offensichtlich parallel liefen, daß dies als Hinweis für strukturelle Ähnlichkeit der beiden miteinander sonst weniger verwandten Proteine gedeutet wird. DNS löst sich in Hydrazin, Äthylenglykol und Formamid. In frisch hergestellten Hydrazin- und Äthylendiaminlösungen lassen die Ergebnisse von Löslichkeitsprobe, Viskositätsbestimmung und Untersuchung in der Ultrazentrifuge erkennen, daß die Proteinmoleküle in dieser Form im Vergleich zu den Strukturen in wäßriger Lösung entfaltet und gestreckt sind. Trypsin behält seine enzymatische Aktivität bei, wenn es nach der Auflösung in Formamid oder Dimethylsulfoxyd wieder in ein wäßriges Medium zurückgebracht wird. Auf osmotischem Wege wurde das M. G. des Insulins in Dimethylformamid und Dimethylacetamid zu 6000 bestimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Viswanatha, T. u. I. E. Liener (Department of Acricultural Biochemistry, University of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Die Inhibierung von Trypsin. IV. Reaktion mit Diäthyl-p-Nitrophenylphosphat bei Gegenwart von Harnstoff.** (J. Biol. Chem. **221**, 961–970, 1956.)

Bei Abwesenheit von Harnstoff war die Reaktion zwischen Diäthyl-p-Nitrophenylphosphat (DANP) und Trypsin von entsprechenden Verlusten bei der proteolytischen und Esterase-Aktivität begleitet, während dies in 8,3 m-Harnstoff nicht der Fall war. Obwohl es bei Abwesenheit von Harn-

stoff wirkungslos war, zerstörte Cystein nach Zugabe zu Trypsin in Harnstofflösung sowohl dessen enzymatische Aktivität, sowie auch seine Reaktionsfähigkeit gegenüber DANP,

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lowe, H.-J. u. W. M. Clark (Department of Physiological Chemistry, School of Medicine, The Johns Hopkins University, Baltimoore, Md., USA). **Untersuchungen über Oxydation-Reduktion. XXIV. Redoxpotentiale von Flavin-Adenin-Dinukleotid.** (J. Biol. Chem. **221**, 983–992, 1965.)

Die potentiometrischen Titrationskurven für Flavin-Adenin-Dunikleotid (FAD) wurden im p_H-Intervall zwischen 2,4 und 12,4 und für das Flavin-Mononukloetid (FMN) im Intervall zwischen 0,89 und 10,9 aufgenommen. Diese zeigen, daß der Oxydations-Reduktions-Prozeß reversibel ist und dabei ein Semichinon bei beiden einander äquivalenten Änderungen als Zwischenprodukt entsteht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tinasheff, S. N. (Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia, Penn.). J. M. Sturtevant (Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Conn.) u. M. Bier (Department of Organic Chemistry and Enzymology, Fordham University, New York, N. Y., USA). **Über die elektrophoretische Heterogenität von Trypsin.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 243–246, 1956).

2 Komponenten des Trypsins konnten auf elektrophoretischem Wege voneinander getrennt werden, und es ließ sich zeigen, daß diese gegenüber natürlichen und synthetischen Substraten beträchtliche Aktivität besitzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Ogata, Y., M. Okano u. T. Ganke (Department of Industrial Chemistry, The Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan). **Kinetik der Bildung des Formals von Polyvinylalkohol.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 2962–2964, 1956.)

Die Geschwindigkeit der durch Schwefel-, Perchlor- oder Salzsäure katalysierten Bildung des Formals von Polyvinylalkohol in wäßrigem Medium ist proportional dem Produkt der stöchiometrischen Konzentrationen an Formaldehyd und an Hydroxylgruppen des Polyvinylalkohols. Die Reaktion wurde kinetisch durch jodometrische Titration des Formaldehydverbrauchs verfolgt. Zwischen log k und der Säurefunktion H_0 wird ein linearer Zusammenhang gefunden. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus sieht im Angriff des durch ein Proton aktivierten Formaldehydmoleküls auf die Hydroxylgruppe des Polyvinylalkohols den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Fujii, S., S. Tanaka u. S. Sutani (Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ko, Tokyo, Japan). **Einfluß von Merkaptan auf die Kettenabbruch-Geschwindigkeit bei Methyl-Methacrylat.** (J. Polymer Sci. **20**, 584–587, 1956.)

Beim Studium des Einflusses von n-Butylmerkaptan auf die Polymerisation von Methyl-Methacrylat, wobei die Geschwindigkeit der Photopolymerisation, die Lebensdauer der kinetischen Ketten und die Geschwindigkeitskonstanten für Kettenausbreitung und wechselseitigen Kettenabbruch bestimmt wurden, konnte eine starke Erhöhung der Kettenabbruchgeschwindigkeit durch das Merkaptan festgestellt werden. Diese kann nicht allein mit der durch die Verringerung des Molekulargewichtes und der Viskosität erleichterten Diffusion erklärt werden, es findet möglicherweise eine vorhergehende Abbruchreaktion zwischen Polymerradikalen und Merkaptanradikalen statt, von denen die letzteren weniger reaktiv gegen das Monomere sind als die Polymerradikale, und welche außerdem schneller diffundieren. In der durch Diffusion kontrollierten Kettenabbruchreaktion wird demnach durch die Entstehung von Markaptanradikalen und durch die Zunahme der relativen Konzentration an Kurzkettenradikalen die Kettenabbruchkonstante stark zunehmen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Inagaki, H. u. T. Oda (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Kyoto, Japan). **Der 2. Virial-Koeffizient in Polyelektrolytlösungen mit Fremdsalzen.** (Makrom. Chemie **21**, 1—12, 1956.)

Grenzviskosität und osmotischer Druck von zelluloseglykolsaurem Natrium wurden in wäßrigen Kochsalzlösungen bestimmt. Das aus der Viskositätsmessung hergeleitete Argument gab an, daß eine bestimmte Anzahl von Gegenionen sich mit dem Fadenmolekülion assoziierte und daher dessen elektrolytischen Eigenschaften durch eine kleinere Zahl von ionisierbaren Gruppen, als stöchiometrisch zu erwarten wären, bedingt sein mußten. Das Verfahren zur Berechnung der letzteren – „effektive" Zahl der ionisierbaren Gruppen genannt – wird angegeben. Es wurde gefunden, daß der reduzierte osmotische Druck eine lineare Funktion der Polymerenkonzentration ist. Der 2. Virialkoeffizient wurde durch den Mengenanteil des zusätzlichen Salzes stark beeinflußt, und zwar derartig, daß die Tendenz sich gut in die Donnansche Theorie des Membrangleichgewichtes fügte. Die Ursachen des beträchtlichen Unterschiedes zwischen beobachteten und berechneten Werten werden diskutiert

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Maron, S. H. u. R. J. Belner (Cleveland). **Ein Kapillarviskosimeter mit kontinuierlich regelbarem Druck für kleine Scherkräfte.** (J. Appl. Phys. **26**, 1457–1460, 1955.) (3½ S.)

Für Schubspannungen zwischen 0,06 und 20 dyn/cm² wurde ein Kapillarviskosimeter entwickelt, das im wesentlichen aus einer Kombination von Kapillare und empfindlichem Manometer besteht. Die Meßflüssigkeit ist gleichzeitig Manometerfüllung. Die durchgelaufene Menge und die Strömungsgeschwindigkeit werden mit einem Kathetometer beobachtet. Für Newtonsche und nicht-Newtonsche Flüssigkeiten sind die rechnerischen Grundlagen abgeleitet. Für die nicht-Newtonschen Flüssigkeiten dient die Gleichung von Krieger und Maron als theoretische Grundlage. Für Flüssigkeiten mit fast Newtonschem Verhalten wird ein besonderes Verfahren beschrieben. Das Gerät wurde mit einem 40%igen Latex getestet. Die Fehlergrenze für Newtonsche Flüssigkeiten liegt bei 0,4%, für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten kann die Fließkurve im oben angegebenen Bereich aufgenommen werden.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Meincke, H. (Bad Godesberg, Siebengebirgsstraße 57). **Temperaturmessungen zum Lichtbogen für Stoffumwandlungen in einer Druckkammer.** (Schweizer Archiv **22**, 282—289, 1956.)

Um Arbeitsgrundlagen für chemische Reaktionen im Kohlelichtbogen in Gasdruckkammern zu erhalten, wurden mit Chrom-Nickel-Thermoelementen die Temperaturen in der den Lichtbogen umgebenden Gashülle und an den Kohle-Elektroden gemessen. Bei waagerechtem Betrieb fällt die Kammertemperatur mit zunehmendem Druck infolge turbulenter Strömung ab, während sie bei senkrechter Kohleanordnung wegen laminarer Strömung zunimmt. Die Kohlestifte erreichen etwa nach 60 sec Brennzeit ihre Maximaltemperatur. Das Temperaturgefälle von der Bogensäule zur Kammerwand (2000—325° K) ist durch den elektrischen Strom, den Druck und die Art des Gases regelbar und die darin verlaufenden Reaktionen steuerbar. Grundstoffe, die in den Kohlestiften enthalten sind, werden in diesem Kristallisationsfelde zu kristallinen oder gesinterten Festkörpern umgewandelt, die sich durch besonders hohe Dichte, Härte und Schmelzpunkt auszeichnen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Craig, L. C. (Laboratories of the Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N. Y., USA). **Fraktionierte Dialyse mit Cellophan-Membranen.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 4171–4172, 1956.)

Die Dialyse durch Membranen erweist sich als überraschend selektiv in der Trennung dialysierbarer Gemische. In einer einfachen Modifikation der für Fraktionierungszwecke gebauten Zelle, in der das innere Glasrohr fast das gesamte Volumen der Dialysierhülse einnimmt und in welcher wegen des günstigen Verhältnisses der Membranoberfläche zum Lösungsvolumen die Dialysiergeschwindigkeit sehr hoch ist, wurden Asparaginsäure und Bacitracin, allein in Lösung und als Gemisch beider Lösungen, in einfachen und doppelten Hülsen dialysiert. Die Durchtrittsgeschwindigkeit (Abnahme im Prozentgehalt der ursprünglichen Lösung mit der Zeit) erwies sich als unabhängig von der aufgewandten Menge, so daß sich bei graphischer Darstellung des Logarithmus des Prozentgehaltes gegen die Zeit charakteristische Geraden für die einzelnen Substanzen ergeben. Hieraus ergibt sich eine sehr schonende Methode zur Bestimmung der Homogenität einer Lösung hinsichtlich Größe und Gestalt der Teilchen und eine Möglichkeit zur Teilchengrößebestimmung durch Vergleich der Durchtrittsgeschwindigkeiten.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Grubhofer, N. u. W. Lwowski (Institut für Virusforschung, Heidelberg). **Über die Methodik des Fraktionenschneidens bei der Chromatographie und einen verbesserten photoelektrischen Fraktionensammler.** (Chemie-Ing. Techn. **28**, 579–584, 1956.)

Nachdem die an einen „idealen" Fraktionssammler zu stellenden Anforderungen aufgezählt werden, wird ausführlich über ein neues Gerät berichtet, welches in den letzten drei Jahren wesentlich verbessert und auf das beste erprobt worden ist. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Grabar, P., W. W. Nowinski u. B. D. Generaux (Tissue Metabolism Research Laboratory, University of Texas, Medical Branch, Galveston, Texas, USA). **Anwendung von Pektin bei der Gel-Elektrophorese.** (Nature **178**, 430–431, 1956.)

Pektin eignet sich besser als Agar-Agar als Trägersubstanz bei der Gel-Elektrophorese. Es gestattet die Extraktion und quantitative Bestimmung der auf elektrophoretischem Wege getrennten Komponenten. Hier besteht keine Gefahr, daß empfindliche Proteinkomponenten Denaturierung erleiden. Die Herstellung des Geles wird beschrieben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wieme, R. J. (Laboratoire de la Chimique Médicale, Université de Gand, Belgien). **Einfacher Verstärker für elektrische Photometer zur Ermöglichung der Auswertung von Elektrophoresediagrammen.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 801–804, 1956.)

Ein stabilisierter Verstärker wurde entwickelt, der zwischen eine photoelektrische Zelle und ein Mikroamperemeter geschaltet wird. Er vergrößert die Empfindlichkeit eines Photometers erheblich (geprüft mit einem Instrument „ELPHOR H"), so daß damit undurchsichtige Streifen ausgewertet und selektive Filter verwendet werden können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schaffer, F. L. u. J. C. Sprecher (Virus Laboratory, University of California, Berkeley, Cal., USA). **Ein Filter zur Sammlung und nachfolgenden Extraktion von proteinartigen Niederschlägen.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 586, 1956.)

Ein käuflicher Filter wurde so umgebaut, daß er die Sammlung von Niederschlägen gestattet, die Poliomyelitisvirus enthalten und aus 30 Ltr. Flüssigkeit einer infizierten Gewebekultur gewonnen wurden. Die Vorrichtung erlaubt die Extraktion des Virus in eine entsprechende Salzlösung und ferner die Verwendung eines sterilen abgeschlossenen Systems, wodurch Mikrobenverseuchung und Versprühen von infektiöser Substanz vermieden werden. Es ist zu vermuten, daß solcher Filter bei vielen präparativen oder analytischen Verfahren benutzt werden kann, wenn die Sammlung, Auswaschung oder Extraktion von suspendierten Partikeln gefordert wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Smithies, O. (Connaugth Medical Research Laboratories) und Poulik, M. D. (Department of Hygiene and Preventive Medicine, London). **Zweidimensionale Elektrophorese der Serum-Proteine.** (Nature **177**, 1033, 1956.)

Bericht über die bei der Analyse der Serum-Proteine durch Anwendung einer Kombination von Elektrophorese auf Filtrierpapier und (rechtwinkelig dazu) im Stärkegel erzielten Ergebnisse. Dabei ließen sich bisher mehr als 15 verschiedene Komponenten nachweisen, wobei die α_2-Globulin-Fraktion allein in über sechs Komponenten aufgelöst werden konnte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steuerle, H. (Chemisches Institut der Universität Heidelberg). **Anfärben von Kunstharzionenaustauschern mit Indikatorfarbstoffen und Anwendung von „Indikatorsäulen" in der Aminosäurechemie.** (Z. physiol. Chem. **305**, 51–52, 1956.) (1½ S.)

Farblose Kunstharzionenaustauscher lassen sich mit Indikatorfarbstoffen anfärben. Bei den hier angegebenen Versuchen wird mit Universalindikator „Merck" p_H 4–9 gearbeitet. Es werden folgende

Anwendungsbeispiele gegeben: 1. Entsalzen von Aminosäuren, 2. Überführen von Aminosäurehydrochlorid in die freie Aminosäure und 3. Trennung einer sauren, neutralen und basischen Aminosäure. Der Vorteil der angeführten Methoden ist die visuelle Verfolgung der Operation.

W. Stamm (Basel)

Gräf, W. u. K. H. Kimbel (Medizinische Universitätsklinik Erlangen). **Eine neue Fibrinogenbestimmung durch Invertseifentitration.** (Z. physiol. Chem. **304**, 273–278, 1956.) (5½ S.)

Es werden zwei neue Verfahren zur Fibrinogenbestimmung im Plasma angegeben. Bei dem einen Verfahren, das in der Hauptsache für die klinischen Belange gedacht ist, wird zuerst ein Fibringerinnsel durch Rekalzifizierung erzeugt, das dann wieder aufgelöst und der Eiweißgehalt mit 0,1%iger Invertseifenlösung titriert wird. Im zweiten Verfahren wird durch Titration des Plasmas und des Serums der Fibrinogengehalt als Differenz bestimmt. Hierbei wird eine photometrische Endpunktsbestimmung benötigt. Hierdurch ist es möglich, die Bestimmungen bereits in einem Volumen von 0,1 ml durchzuführen. Meßgenauigkeit ± 2,5%.

W. Stamm (Basel)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Cornaz, J.-P. u. H. Deuel (Agrikulturchemisches Institut Institut der Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich, Schweiz). **Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern mit Kupfer und Zink.** (Helv. Chim. Acta **39**, 1220–1226, 1956.)

Nebenreaktionen in Lösung und Harzphase und die speziellen Bindungskräfte verursachten Schwierigkeiten bei der Messung von Ionenaustauschergleichgewichten mit Schwermetallionen. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten mußten spezielle experimentelle Bedingungen entwickelt werden; untersucht wurde u. a. die Selektivität von Na^+, Ca^{++}, Zn^+ und Cu^{++} gegenüber H^+-Ionen bei folgenden Harzen: Dowex 50, Amberlite IRC-50 und Permutit H-70. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cornaz, J.-P. u. H. Deuel (Agrikulturchem. Inst. d. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich, Schweiz). **Ionengleichgewichte an einem bifunktionellen Kationenaustauscher.** (Helv. Chim. Acta **39**, 1227–1231, 1956.)

An Lewatit H 236, einem bifunktionellen Kationenaustauscher mit Sulfonat- und Carboxylgruppen, wurden die Ionenaustauschgleichgewichte für verschiedene Kationen gegenüber H^+ bestimmt. Dabei ergab sich folgende Reihenfolge in der Selektivität: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Ca^{++} < Zn^{++} < Cu^{++}$. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte man mit einer Mischung aus einem Sulfon- (= Dowex 50) und einem Carboxyl- (= Amberlite IRC 50)-Ionenaustauscher. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Abrams, I. M. (Chemical Process., Redwood City, Calf., USA). **Hochporöse Polystyrol-Kationenaustauscherharze.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1469 bis 1472, 1956.)

Es wird über einen neuen Kationenaustauscher berichtet (Duolite C-25), einem Copolymeren aus Polystyrol und Divinylbenzol. Dieses Kunstharz, das in milchig weißen Perlen hergestellt wird, weist wegen seiner hohen Porosität und wegen seiner inneren Homogenität einige bedeutende Vorzüge gegenüber anderen Copolymer-Austauscherharzen auf. Die Sulfonierung verläuft glatter und beeinträchtigt nicht die mechanischen Eigenschaften des Materials. Während man zum Auswaschen der Schwefelsäure aus anderen sulfonierten Harzen hochkonzentrierte Salzlösungen nimmt, weil der in den Partikeln plötzlich wirksam werdende osmotische Druck zur Zerstörung des Kunstharzes führen kann, verträgt das beschriebene Copolymere eine unmittelbare Nachbehandlung mit Wasser. Der Verzweigungsgrad im Kunstharz wird durch den Gehalt an zugesetztem Divinylbenzol bestimmt und beeinflußt das Quellvermögen und die Volumenkapazität. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Offenbach, J. A. u. A. V. Tobolsky (Princetown). **Chemisch bedingte Spannungsrelaxation von elastomeren Polyurethanen.** (J. Colloid Sci. **11**, 39, 1956). (9 S.)

An Vulkollanen (nach Patenten der Fa. Bayer, Leverkusen, und Du Pont) mit verschiedenem Aufbau und unterschiedlichem Vernetzungstyp wurde die chemisch bedingte Relaxation untersucht. Die ungespannten Proben wurden zwischen 90 und 130° C getempert, anschließend um 20% gedehnt und ständig oder intermittierend im sogenannten Relaxometer geprüft. Alle Proben sind nach etwa 100 Stunden völlig relaxiert. Der Vorgang verläuft wie beim Silikon- und beim Polysulfidkautschuk asymptotisch. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 30 und 35 cal. Die Wirkung eingequollenen Wassers und Polyäthylenglykols wird untersucht. Letzterer setzt die Relaxationszeiten stark herab.

Aus der Struktur der Polymeren, ihrer Entstehungsreaktion und der möglichen Einwirkung von Wasser, Diolen und Diaminen wird auf verschiedene Harnstoffbindungstypen geschlossen, die bei der Vernetzung entstehen sollen. Spaltungsmöglichkeiten verschiedenster Art werden für die verschiedenen Bindungstypen erwogen. Als Ergebnis wird gefolgert, daß eine genaue Diskussion der Meßergebnisse zusätzliche experimentelle Daten erfordert. K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Woermann, D., K. F. Bonhoeffer u. F. Helfferich (Max-Planck-Inst. f. Physikal. Chemie, Göttingen). **Untersuchungen an einem für Kalium-Ionen selektiven Kationenaustauscher.** (Z. Phys. Chemie, N. F. **8**, 265–283, 1956.)

Die Herstellung eines von Skogseid beschriebenen Kationenaustauschers von hoher Kaliumselektivität, der als charakteristisches Bauelement den Dipikrylaminatrest enthält, wird beschrieben, und das Ausmaß der Selektivität für Kalium gegenüber Natrium sowie die Gründe für diese Erscheinung werden untersucht. Verantwortlich hierfür sind die Erhöhung der freien osmotischen Energie und die Vergrößerung der freien Energie der interionischen Wechselwirkung, wobei letztere von größerem Einfluß ist. Aus den mit Hilfe von Radioindikatoren durchgeführten Untersuchungen der Beweglichkeit der Natrium- und Kaliumionen in Skogseid-Austauschermembranen wird der Schluß gezogen, daß zwischen den Festionengruppen und den Kaliumionen eine ausgeprägte Wechselwirkung angenommen werden muß. Schließlich werden diese Erscheinungen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Donnan-Potentiale an den Phasengrenzen Membran-Lösung und auf das Diffusionspotential im Innern der Membran theoretisch und experimentell untersucht. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Hill, F. B., C. A. Young, J. A. Nelson und R. G. Arnold (E. J. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del.). **Urethan-Kautschuk aus Polyäther-glykol. Die Eigenschaften des Rohpolymeren und der Vulkanisate.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 927–929, 1956.)

Es wird ein neuer Urethan-Kautschuk, „Adiprene B", beschrieben, ein Additionspolymeres aus Polyätherglykolen und organischen Diisocyanaten. „Adiprene B" ist ein Elastomeres, das sich durch große Festigkeit, hohen Abriebwiderstand, gute Lösungsmittel- und Ozonbeständigkeit und besondere Tieftemperatur-Eigenschaften auszeichnet. Von Kohlenwasserstoff-Polymeren unterscheidet sich „Adiprene B" durch seine Polarität, so daß es nur in polaren Lösungsmitteln löslich ist und Beständigkeit gegen nichtpolare Lösungsmittel sowie Öle zeigt. – Die physikalischen Eigenschaften werden ermittelt und mit denen anderer Elastomerer verglichen. Einige Vulkanisate von „Adiprene B" werden hergestellt und untersucht; dabei zeigt sich, daß die Vulkanisate gute thermische, hydrolytische und oxydative Stabilität besitzen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Stearns, R. S. und B. L. Johnson (The Firestone Tire and Rubber Co., Akron, Ohio). **Oberflächenbehandlung von hydratisierten SiO_2-Pigmenten zur Verstärkung von Kautschuk.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 961–963, 1956.)

Es wird die Abhängigkeit der Verstärkereigenschaft eines SiO_2-Füllstoffes von der Beschaffenheit seiner Oberfläche studiert. So wird die Zahl der reaktionsfähigen Hydroxylgruppen durch Anlagerung von Chlorsilanen variiert, und der Gehalt an gebundenem Wasser wird verändert. – An Hand der Versuchsergebnisse wird geschlossen, daß bei der Verstärkung Polymersegmente an der Oberfläche des fein verteilten Verstärkers festgelegt werden. Dies bedeutet gewissermaßen eine Vernetzung über den Festkörper. Dazu muß jedoch die inaktive Oberfläche von SiO_2 aktiviert werden, was durch die erwähnte chemische Behandlung erreicht wird.

Die Modulwerte derartig verstärkter Polymerer entsprechen durchaus den bezüglichen Werten der mit Ruß verstärkten Produkte.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Kast, W., Krefeld. **Feinstruktur-Untersuchungen an künstlichen Zellulosefasern verschiedener Herstellungsverfahren. Teil II. Der Kristallisationszustand.** (Forschungsberichte des Wirtsch. u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen.)

Bei Zelluloseregeneratfasern liegt bei Trocknungstemperaturen bis zu 100°C ein Zwischenhydrat vor, dessen Berücksichtigung nunmehr zu einer völligen Übereinstimmung im Prozentsatz des kristallinen Anteils führt, wenn dieser einerseits röntgenometrisch und andererseits durch Dichtemessungen ermittelt wird. Die Unterscheidung zwischen kristallinem und amorphem Anteil ist ausreichend, Zwischenzustände zwischen diesen beiden brauchen nicht angenommen zu werden. Aus dem Intensitätsverhältnis der Komponenten A_3 und A_4 des Äquatordoppelreflexes, dem Orientierungs- und dem Kristallisationszustand kann auf Besonderheiten der Verstreckung (trocken oder naß), der Drehung und der Dämpfung geschlossen werden. Störungen in der Korrelation zwischen nichtkristallinem Anteil und Sorptionsvermögen einer Faser können auf den Einfluß der Oberfläche der kristallinen Bereiche zurückgeführt und hieraus ein mittlerer Durchmesser der Kristallite von etwa 40 Å berechnet werden. A. Sippel (Freiburg/Br.)

McDonald, A., G. Couturier Humphreys, O. Morlier Kromhout u. J. N. Grant (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.) **Physikalische Eigenschaften chemisch veredelter Baumwollen. I. Teil. Eigenschaften unbehandelter Baumwollen. II. Teil. Auswirkungen partieller Acetylierung.** (Text. Res. J. **26**, 641–646, 1956).

Sechs verschiedene Sorten Baumwolle werden bis zu einem Acetylgehalt von 24% acetyliert und die dadurch bewirkte Änderung der Dichten, Reißfestigkeiten (Abnahme), Bruchdehnungen (Zunahme) und Elastizitätsmodule (Zunahme) beschrieben. Je nach Verwendungszweck können die beschriebenen Änderungen einen Vorteil oder Nachteil bedeuten. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Alexander, E., M. Lewin, H. V. Muhsam u. M. Shiloh (Institute for Fibers and Forest Products, Research, Israel). **Definition und Messung der Kräuselung von Textilfasern.** (Text. Res. J. **26**, 606–617, 1956.)

Verbesserung der von E. Alexander im Bull. Research Council Israel **4**, 75 (1954) beschriebenen Methode zur Messung der Kräuselung durch bessere Berücksichtigung des dreidimensionalen Charakters der Kräuselung; Definition und Beschreibung der Meßmethode für den effektiven Kräuseldurchmesser und die effektive Anzahl der Kräuselbögen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Fok, S. M. u. T. G. Finzel (Industrial Rayon Corp. High Polymer Research Division. Cleveland/Ohio). **Verbesserte Methode zur Bestimmung der Bauschelastizität von Stapelfasern.** (Text. Res. J. **26**, 684–686, 1956.)

Die Messung erfolgt unter Benutzung eines zylindrischen (nicht flachen) Stempels, dessen Durchmesser nur einen Bruchteil des Durchmessers des Gefäßes ausmacht, welches die Fasern enthält. Es werden Werte für verschiedene Polyester-, Polyamid-, Polyakrylnitril- und Wollfasern angegeben, wobei die sofortige wie auch die nachträgliche Erholung sowie einmalige bzw. periodische Belastung untersucht werden. A. Sippel (Freiburg/Br.)

Mazzeno, L. W., jr., R. M. Reinhardt, J. David Reid u. J. B. Dickson (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.) **Die Auswirkung einer alkalischen Hydrolyse auf die Eigenschaften einer mit Akrylnitril behandelten Baumwolle.** (Text. Res. J. **26**, 597–606, 1956).

Durch eine (partielle) Abspaltung der Cyanäthylgruppen einer mittels Akrylnitril veredelten Baumwolle, die durch eine Behandlung mit 1%iger wäßriger Natronlauge bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C durchgeführt wird, wird die Bruchdehnung kaum verändert, die Reißfestigkeit etwas verbessert (ohne die Werte der Ausgangs-Baumwolle wieder zu erreichen), die Mikroben- und Wärmebeständigkeit nimmt ab; das färberische Verhalten gleicht bereits nach Absinken des Stickstoffgehaltes auf die Hälfte demjenigen von Baumwolle. A. Sippel (Freiburg/Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Gutmann, W. (Farbwerke Höchst A.G.) **Mechanische, thermische und chemische Maßnahmen als Grundlage für die Ausrüstung von Textilien aus Polyester-Fasern.** (Melliand Text. Ber. **37,** 1085 bis 1087.)

Wirken Laugen bei höherer Temperatur auf Polyesterfasern ein, so wird deren Rinde (Mantel) Schicht für Schicht abgebaut, und man erhält eine narbige, poröse Faseroberfläche, die besseren Griff und Glanz und eine Erhöhung der Knitterfestigkeit bewirkt. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wente, A. (U.S. Naval Research Laboratory). **Besonders dünne thermoplastische Fasern.** (Ind. Eng. Chem. **48,** 1342–1346, 1956.)

Besonders dünne Fasern (von weniger als 1 μ Durchmesser) lassen sich aus thermoplastischem Material durch konzentrisches Anblasen mit heißer Luft (z. B. nach dem Austritt der Spinnmasse aus der Düse) gewinnen. Dies ist bei Polyamiden, Polyäthylenterephthalat, Polystyrol, Polymethakrylsäuremethylester und Polytrifluorchloräthylen der Fall. Mittels derartiger (regellos gelagerter) Fasern können Vliese von ausgezeichneter Filterwirkung gegenüber feinen Aerosolen erzeugt werden, die möglicherweise auch bei der Filtration von Flüssigkeiten von Nutzen sind.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

c) Textilveredlung

Abrams, E. u. R. R. Bottoms (Southern Research Institute; Birmingham, Ala.) **Ein Kupferverfahren für den langanhaltenden Schutz von Zellulosegeweben gegen Mikroben mittels chemischer Veredlung.** (Text. Res. J. **26,** 630–640, 1956.)

Wird Zellulose mit einer verdünnten Kupferformamidlösung behandelt und anschließend einer Temperaturbehandlung vorzugsweise bei 100 bis 125° C unterworfen, so wird sie gegen die Zelluloseabbauenden Mikroben sowohl im Bewetterungsgerät (Weather-Ometer) wie im Erdboden beständig. Das von der Zellulose aufgenommene Kupfer ist in Ammoniak oder Äthylendiamin unlöslich; es ist anscheinend unter Vernetzung an die Zellulose gebunden. Andere Kupfersalze als Kupferformiat erwiesen sich bei intensiver Beanspruchung im Erdboden als weniger wirksam.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Greathouse, L. H., H. J. Janssen, W. N. Bernard u. C. H. Haydel (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.) **Behandlung von Baumwollgeweben mit Alkylnitril (Cyanoäthylierung).** (Ind. Eng. Chem. **48,** 1263–1267, 1956.)

Die Gleichmäßigkeit der Einführung von Cyanäthylgruppen wurde bei der halbtechnischen Behandlung von Baumwollgeweben von etwa 40 m Länge studiert, die mit Alkrylnitril behandelt wurden. Es wurde keine größere Streuung als 0,4 bis 0,42 Cyanoäthylgruppen je Glukoseeinheit gefunden, sowohl beim Vergleich von Einzelfasern wie innerhalb der einzelnen Faser.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Nott, E. H. u. J. N. Grant (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.) **Physikalische Eigenschaften einer mit β-Propiolakton behandelten Baumwolle.** (Text. Res. J. **26,** 673–680, 1956.)

Baumwolle, die mit Aceton oder Monoäthanolamin extrahiert worden war, ließ man mit β-Propiolakton, z. T. in Gegenwart von Natronlauge, reagieren. Die Reißfestigkeit nahm infolge der Behandlung ab, ebenso die Bruchdehnung, ganz besonders auch der Gleichgewichtswassergehalt; verbessert wurden durch die Reaktion mit β-Propiolakton u. U. die Scheuerbeständigkeit und das elastische Verhalten, während die Wärmebeständigkeit abnahm. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen besonders große Auflagerungen auf der Faseroberfläche erkennen, wenn die Reaktion in Gegenwart von Xylol stattgefunden hat.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

Byers, M., D. Fairclough und N. W. Pirie-Harpenden, **The Large-scale Production of Leaf Protein** (Gewinnung von Blatt-Protein in großem Maßstab). (Biochem. J. **63,** 33–34 p, 1956.) (½ S.)

Bericht über ein Verfahren zur Trennung des Eiweißes von den faserartigen und bitterschmeckenden Bestandteilen der Blätter, wodurch es sich als Nahrungsmittel für Mensch und Tier eignet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Welte, E. (Agrikulturchemisches und bodenkundliches Institut der Universität Göttingen). **Zur Konzentrationsmessung von Huminsäuren.** (Z. Pflanzennähr., Düng., Bodenkunde **74,** 219–227, 1956.)

Eine neue Methode zur Bestimmung von Konzentration und Farbtypus von Huminsäurelösungen wird beschrieben. Diese beruht auf der Verwendung einer mathematischen Beziehung zwischen Farbtyp und Extinktionskoeffizienten und erlaubt die Messung der wahren Huminsäurekonzentration. Für Farbmischlösungen ist diese Methode allgemein anwendbar. Neben der Konzentrationsermittlung ist auch die Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Komponenten möglich. Die Bedeutung der Methode für bodengenetische Untersuchungen und das Studium der Huminsäureeigenschaften wird an einigen Podsolprofilen aufgezeigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Budnikow, P. P. und K. E. Gorjajnow-Moskau. **Das Verhalten von synthetischen Mineralfasern in Beton.** (Silikattechnik **7,** 357–358, 1956.)

Diese Arbeit ist anscheinend als Vorarbeit für eine Untersuchung über die Eignung synthetischer Mineralfasern (Mineralwolle) zur Betonbewehrung oder in Asbestzementen gedacht. Es wird zunächst die korrodierende Wirkung der Hydratationsprodukte des Portlandzementes und des Wassers auf die Silikatfasern bearbeitet. Die Fasern, deren Herkunft und Darstellungsweise nicht angegeben werden, liegen innerhalb des Systems $SiO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3/MnO/CaO/MgO$ oder deren Teilgebieten. Fasern mit bestimmtem Silikatmodul hydratisieren nur an ihrer Oberfläche mit weniger als 1 μ Hydrolysationstiefe. Deshalb können Fasern mit Durchmesser $> 6\ \mu$ zur Bewehrung von Zementen dienen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Oberlies, F.-Würzburg. **Über „Phasentrennung" im Glas.** (Naturwiss. **43**, 224, 1956.) (¾ S.)

Die elektronenoptischen Untersuchungen zeigen an einem Natron-Kalk-Silikatglas statt homogenen Aufbaues Entmischungsbezirke nicht erst im getemperten Zustande, sondern schon an dem von der Schmelztemperatur abgeschreckten Glase.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

15. Metallforschung

Fischer, P. u. A. Steinegger (Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich). **Über das Verformungsverhalten von Sintereisen.** (Schweizer Archiv **22**, 290 bis 293, 1956.)

Ein Bericht über einige an Sintereisen durchgeführte Untersuchungen über das Verhalten der Poren bei Verformung durch Zug oder Druck. Eine Stauchung bis zu 50% bewirkt eine Verdichtung des Sintereisens, die sich in einer Abnahme des Porenraumes auf 30% des ursprünglichen Wertes äußert. Damit verbunden ist eine bedeutende Verformung und Verfestigung der Eisenkörner, die außer durch Bestimmung der Vickers- und Brinellhärte auch an Mikrophotographien und Röntgen-Rückstrahldiagrammen nachgewiesen wird. Im Gegensatz dazu ergibt sich bei Zugbeanspruchung kein Hinweis auf eine Zunahme der Makro- oder Mikrohärte, lediglich bei Stäben, die mit einem Preßdruck von 6 to/cm² angefertigt waren, ließ sich eine unverkennbare Härtezunahme in der Bruchzone nachweisen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Kehren, M. und M. Rösch (Textilprüfanstalt M. Gladbach-Rheydt und Textilchemisches Laboratorium der Firma Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen gefriergetrockneter Lösungen von Alkylpolyäthylenoxyden und anderen Waschmitteln.** (Melliand Text. Ber. **37**, 680–685, 850–855, 967–972, 1956.)

Es wurde der Versuch unternommen, die Struktur der Mizellen in wäßrigen Waschmittellösungen durch Gefriertrocknung zu fixieren und elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen. Zur Gefriertrocknung wurden drei verschiedene Verfahren angewandt, wobei die Einfrierzeiten zwischen 1 sec und 10^{-2} sec lagen. Die Untersuchungen wurden an mehreren Addukten von Äthylenoxyd an Fettalkohole, ferner an Na-Dodecylsulfat und an Na-Laurat durchgeführt. Bei den Äthylenoxydaddukten wurde die Bildung von Partikeln, die ihrerseits wieder aus erkennbaren kleineren Strukturelementen zusammengesetzt sind, beobachtet. Bei Na-Dodecylsulfat zeigen sich grobe Netzwerke, die besonders bei schneller Einfrierung geschichtete Plättchen als Bausteine erkennen lassen. Bei Na-Laurat treten feinadrige, stark verzweigte Fibrillennetze auf. Bei schneller Einfrierung werden kleine rundliche Aggregate sichtbar, aus denen die Fibrillen zusammengesetzt sind.

H. Lange (Düsseldorf)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Erdmenger, R. (Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen). **Misch- und Dispergiervorgänge in Gasen, Flüssigkeiten und Pasten. Eine Übersicht über neuere Arbeiten und Apparate.** (Chemie-Ing. Techn. **28**, 513–519, 1956.)

In dieser Übersicht werden die Mischvorgänge und die gebräuchlichsten Mischapparate besprochen, wobei im einzelnen auf die Herstellung von Gasgemischen, Flüssigkeitsaerosolen, Staub-Luftgemischen und plastischen Gemischen eingegangen wird.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Röttig, E. (Inst. f. magnetische Werkstoffe, Jena). **Über die Feinstmahlung fester Stoffe in Abhängigkeit von der Mahlatmosphäre.** (Z. Phys. Chem. **205**, 366–368, 1956.)

Daß der Mahleffekt verbessert wird, wenn man den Mahlprozeß in einer geeigneten Flüssigkeit vornimmt, ist bekannt. Es müßte auch möglich sein, beim Trockenmahlen in einer brauchbaren Atmosphäre einen höheren Dispersitätsgrad zu erreichen als in der Luft. Am Beispiel eines Magnetitpulvers wird gezeigt, daß in technischem Stickstoff und besonders in CO_2 der Mahleffekt bedeutend verbessert werden kann. Bei CO_2 als Mahlatmosphäre ist die Verbesserung vermutlich auf die Bildung von Oberflächenkarbonat und die damit verbundene Steigerung der mechanischen und magnetischen Isolierung zurückzuführen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Baumann, P.-Hüls. **Neue Kautschuk-Syntheseanlage der Bunawerke Hüls GmbH.** (Kautschuk und Gummi **9**, WT 169, 1956.) (6 S.)

Es werden die Gesichtspunkte dargelegt, die zur Planung der Syntheseanlage für ein Butadien-Styrol-Emulsionspolymerisat (Verhältnis der eingebauten Monomeren ist 76,5 : 23,5) geführt haben. Die einzelnen Produktionsstufen werden an Hand von schematischen Darstellungen ausführlich beschrieben und erläutert. Speziell handelt es sich dabei um die Butadien-Synthese durch katalytische Dehydrierung von n-Butan nach dem „Houdry"-Verfahren, um die Reinigung und Konzentrierung des Rohproduktes nach dem von der „Esso" entwickelten „CAA-Verfahren", um die Copolymerisation mit Styrol und um die Aufarbeitung, Stabilisierung sowie Fällung des Latex. Die Eigenschaften des so produzierten „Cold rubber" werden mit denen von Kautschuk und Buna S verglichen, wobei eine Überlegenheit gegenüber Buna S festgestellt wird.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

D IN STACKS
MAR 1 5 1957

THE FARADAY SOCIETY

A General Discussion on **The Molecular Mechanism of Rate Processes in Solids (Involving Mass Transfer)**

will be held in Amsterdam from 15th–17th April, 1957

The Discussion which is being held in conjunction with the Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging will be resticted to the following aspects:

I. Relaxation processes (including dielectric, electrical and mechanical relaxation).
II. Steady-state processes not involving lattice rearrangement.
III. Steady-state processes involving lattice rearrangement, with and without chemical transformation.

The emphasis throughout will be on molecular mechanisms involving mass transfer. Work merely leading to phenomenological conclusions or concerned solely with interaction energy effects (e.g., proton or paramagnetic relaxation) will, in general, not be included. Similarly, in Section III, the primary interest will be in isolating migration processes and, because of their wide scope, those of purely metallographical processes or involving silicate chemistry, will not be encouraged. It is also planned to omit as specific topics the decomposition of organic solids and the photographic process *per se.*

Full particulars will be obtainable in due course from:

The Secretary, The Faraday Society, 6 Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

Soeben erschien:

TEMPERATURSTRAHLUNG

Von **Dr. Werner Pepperhoff**
Mannesmann-Forschungsinstitut Duisburg-Huckingen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 65)

XI, 281 Seiten mit 166 Abb. 1956. Brosch. DM 37,50; Ganzln. DM 39,50

Das Buch behandelt im wesentlichen die Zusammenhänge zwischen Energie, Temperatur und Wellenlänge der Strahlung. Aufbauend auf den festen Grundlagen der Thermodynamik führen die allgemeinen Gesetze der Temperaturstrahlung im Verein mit den Kenntnissen der Strahlungseigenschaften der Materie, die ausführlich behandelt werden, zu zahlreichen wissenschaftlichen und technischen Anwendungsmöglichkeiten, wie etwa in der optischen Pyrometrie, den Strahlungsvorgängen der Wärme- und Kältetechnik, im Ofenbau usw. So wendet sich das Buch in erster Linie an die Wissenschaftler und Techniker, die – ohne spezielle Ausbildung in der Strahlungslehre – sich umfassend über die Erkenntnisse unterrichten wollen, die die physikalische Forschung auf dem Gebiet der Temperaturstrahlung erarbeitet hat.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT